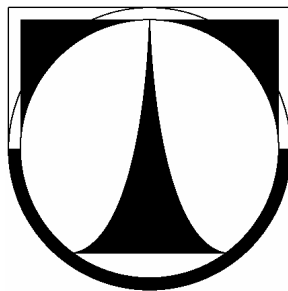


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Katedra energetických zařízení



Lucie Skálová

**Tvorba emisí N_2O z nekatalytických denitrifikačních
procesů při energetickém využívání komunálního odpadu**

**Production N_2O emissions
from non – catalytic denitrifying processes
in waste to energy plants**

Vedoucí diplomové práce: Prof. Ing. Jaroslav Hyžík, Ph.D.

Konzultant diplomové práce: Ing. Petr Novák

Rozsah práce:

Počet stran: 63

Počet obrázků: 20

Počet tabulek: 18

Počet grafů: 6

Počet příloh: 3

Liberec 2007

Anotace

Tvorba emisí N_2O z nekatalytických denitrifikačních procesů při energetickém využívání odpadu

Oxid dusný (N_2O) patří mezi skleníkové plyny přispívající ke globálnímu oteplování a zároveň vede k destrukci ozónové vrstvy. Tyto skutečnosti zvyšují zájem o tvorbu N_2O z antropogenních zdrojů kam mohou být začleněna i zařízení na energetické využívání odpadu. Tvorba oxidu dusného je především spojena s denitrifikační technologií (selektivní nekatalytickou redukcí) používanou k redukcí vzniklých oxidů dusíku příslušnými činidly.

Cílem diplomové práce je kvantitativně vyhodnotit míru účinku používaných redukčních prostředků (močoviny a amoniaku) a posoudit možné faktory přispívající k tvorbě emisí oxidu dusného. K tomuto účelu byla provedena měření emisí N_2O v zařízeních na energetické využívání odpadu v Praze a v Liberci. Za použití mobilní měřicí aparatury Výzkumného energetického centra Technické univerzity v Ostravě se provedl odběr a analýza spalin. Získané výsledky jsem následně vyhodnotila a zpracovala do příslušné podoby. Podmínky měření mi umožnily provést manuální odběr spalin pro diskontinuální analýzu N_2O akreditovanou zkušební laboratoří v Ostravě pomocí plynové chromatografie.

Annotation

Production N_2O emissions from non – catalytic denitrifying processes in waste to energy plants

A nitrous oxide (N_2O) belongs to greenhouse gases and contributes to global warming and reduction of the ozone layer. These facts increase an interest about formation of the N_2O gases from anthropogenic sources including waste to energy plants. Produce of the nitrous oxide is mainly connected with denitrifying technology (as a selective non – catalytic reduction) using chemical reagents which help to reduce nitrogen oxides gases.

The main aim of diploma work is to quantify rate effect of used chemical reagents (urea and 25 % ammonia water) and to judge possible factors contributing to the formation of nitrous oxide emissions. For this purpose

measurements of N_2O emissions were carried out in the waste to energy plants in Prague and in Liberec. For analysis and extracting sample of exhaust gases was used mobile measuring equipment of Energy research centre at the Technical University of Ostrava. I gained results and evaluated to the current form. Measurement conditions enabled me make manual collecting of the exhaust gases and realization of the N_2O discontinual analysis carried out by accredit experimental laboratory in Ostrava using gases chromatography method.

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

V Liberci dne 25. května 2007

Lucie Skálová

.....

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo) a § 35 (o nevýdělečném užití díla k vnitřní potřebě školy).

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé práce a prohlašuji, že **souhlasím** s případným užitím mé práce (prodej, zapůjčení apod.).

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat náhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

V Liberci dne 25. května 2007

Lucie Skálová

.....

Poděkování

Touto cestou bych ráda poděkovala vedoucímu mé diplomové práce panu Prof. Ing. Jaroslavu Hyžíkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné informace a připomínky a rovněž tak členům Výzkumného energetického centra v Ostravě, které k řešení navíc přispělo svým technickým zázemím a s nimiž jsem měla možnost v průběhu zpracování diplomové práce spolupracovat. Dále děkuji panu Ing. Petru Novákovi a členům katedry energetických zařízení, jejichž odborné rady také přispěly k vypracování této práce.

Obsah

1 Úvod	- 13 -
1.1 Cíle diplomové práce	- 17 -
2 Proces vzniku emisí N_2O se zřetelem na SNCR	- 18 -
2.1 Reakční mechanismus SNCR	- 18 -
2.1.1 Reakční mechanismus čpavkové vody	- 18 -
2.1.2 Reakční mechanismus močoviny	- 19 -
2.2 Tvorba N_2O v ZEVO při aplikaci SNCR	- 21 -
3 Aplikace SNCR v ZEVO a typy redukčních prostředků	- 23 -
3.1 Vlastnosti redukčních prostředků a jejich dávkování	- 23 -
3.2 Zařízení na energetické využívání odpadu v Praze	- 24 -
3.3 Zařízení na energetické využívání odpadu v Liberci	- 26 -
3.4 Bilance spotřeby redukčního prostředku a výroby tepla	- 28 -
4 Metodiky měření emisí N_2O	- 30 -
4.1 Analýza N_2O infračervenou spektrometrií	- 30 -
4.2 Analýza N_2O plynovou chromatografií	- 32 -
5 Experimentální část	- 35 -
5.1 Odběr a analýza oxidu dusného	- 35 -
5.1.1 Stanovení koncentrace N_2O IR spektrometrií	- 35 -
5.1.2 Stanovení koncentrace N_2O plynovou chromatografií	- 38 -
6 Výsledky měření emisí N_2O ve spalinách v ZEVO	- 40 -
6.1 Metodika stanovení koncentrace N_2O	- 40 -
6.1.1 Vztahy pro vyhodnocení emisí N_2O	- 40 -
6.1.2 Vliv palivového dusíku a teploty na vznik N_2O	- 42 -
6.2 Vyhodnocení emisí N_2O – ZEVO Praha	- 43 -
6.3 Vyhodnocení emisí N_2O – ZEVO Liberec	- 47 -
6.3.1 Stanovení emisí N_2O pomocí plynové chromatografie (GC) ...	- 52 -
7 Závěr	- 53 -
Seznam použité literatury	- 56 -
Elektronické zdroje	- 57 -

Seznam tabulek	- 58 -
Seznam obrázků	- 58 -
Seznam grafů.....	- 59 -
Seznam příloh	- 59 -

Seznam použitých fyzikálních veličin

<u>Název</u>	<u>Rozměr</u>	<u>Význam</u>
E^m	$[mg/Nm^3]$	naměřená koncentrace znečišťující látky
EF	$[mg/GJ]$	emisní faktor
HT	$[mg/h]$	hmotový tok
H	$[MJ/kg]$	výhřevnost odpadu
M	$[mg/mol]$	molekulová hmotnost
M_p	$[t/h]$	množství vyrobené páry
O_2^m	$[\%]$	naměřená koncentrace kyslíku ve spalinách
O_2^{ref}	$[\%]$	referenční hodnota kyslíku ve spalinách
$O_{2,s}$	$[\%]$	koncentrace kyslíku v suchém stavu
P	$[MW]$	výkon zařízení
P_p	$[bar]$	tlak páry
P_c	$[MW]$	celkový výkon
P_e	$[MW]$	elektrický výkon
P_t	$[MW]$	tepelný výkon
T_p	$[^\circ C]$	teplota páry
T_s	$[^\circ C]$	teplota spalin
V	$[Nm^3/mol]$	molární objem
V_{ss}	$[Nm^3/s]$	objemový průtok suchých spalin
ΔF	$[W/m^2]$	zesílení skleníkového efektu
$h\nu$	$[eV]$	energie fotonu vstupujícího do reakce

Seznam zkratk

CFC	chlorované a fluorované uhlovodíky
DeNO _x	denitrifikace spalin
ECD	detektor elektronového záchytu
EO	elektrostatický odlučovač
FTIR	Infračervená spektrometrie s Fourierovou Transformací
GC	plynová chromatografie
GC/MS	plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem
GWP	Global Warming Potential
H	vodíkový radikál
IPCC	Intergovernmental panel on climate Change
OH	hydroxylový radikál
PZL	plynné znečišťující látky
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
ppt	parts per trillion
SCR	selektivní katalytická redukce
SNCR	selektivní nekatalytická redukce
TKO	tuhý komunální odpad
TCD	tepelně vodivostní detektor
VEC	Výzkumné energetické centrum
ZEVO	zařízení na energetické využívání odpadu
1°	primární vzduch
2°	sekundární vzduch

Seznam indexů

c	celkový
e	elektrický
m	naměřený stav
p	pára
ref	referenční hodnota
s	spaliny, suchý stav
ss	suché spaliny
t	tepelný

Diplomová práce je součástí podporovaného projektu Grantové agentury České republiky s názvem „Tvorba N_2O při nekatalytických denitrifikačních procesech u energetického využívání odpadu“. Na řešení se podílí Výzkumné energetické centrum Vysoké školy Báňské Technické univerzity v Ostravě a Technická univerzita v Liberci.

1 Úvod

Vliv oxidu dusného na skleníkový efekt

Oxid dusný patří do skupiny radiačně absorpčních skleníkových plynů (CO_2 , CH_4 , O_3 a CFC), které ovlivňují změnu klimatu související s globálním zvyšováním teploty a narušováním ozónové vrstvy, což posouvá i tento plyn do popředí zájmu. Koncentrace N_2O v atmosféře je cca 314 ppb [3] a každoročně se zvyšuje zhruba o 0,3 % tj. o 0,9 ppb [4] přičemž poločas rozpadu oxidu dusného je odhadován na 110 – 150 let [1]. Přestože se na skleníkovém efektu v největší míře podílejí molekuly vodní páry (H_2O) a oxidu uhličitého (CO_2), vliv N_2O je významný nejen pro svou dobu setrvání v atmosféře, ale také proto, že spolu s metanem (CH_4) významně pohlcují infračervené (tepelné) záření emitované zemským povrchem. Koncentrace N_2O v atmosféře je sice nižší v porovnání s koncentrací CO_2 (356 ppm) [4], jeho absorpční schopnost je však více než 300x vyšší [4], což má za následek vysoký potenciál globálního oteplování (GWP¹).

Hodnocením skleníkových plynů se zabývá řada institucí, ze kterých například vyplývá následující tabulka zpracovaná podle metodiky IPCC (mezivládní panel klimatických změn) o vlivu skleníkových plynů na skleníkový efekt.

¹ Veličina GWP v podstatě porovnává účinnost absorpce (pohlcení) infračerveného záření různých druhů skleníkových plynů vůči molekule CO_2 za určitý časový horizont (20, 100, 500 let).

Tab. č. 1 Plyny významně ovlivňující zesílení skleníkového efektu

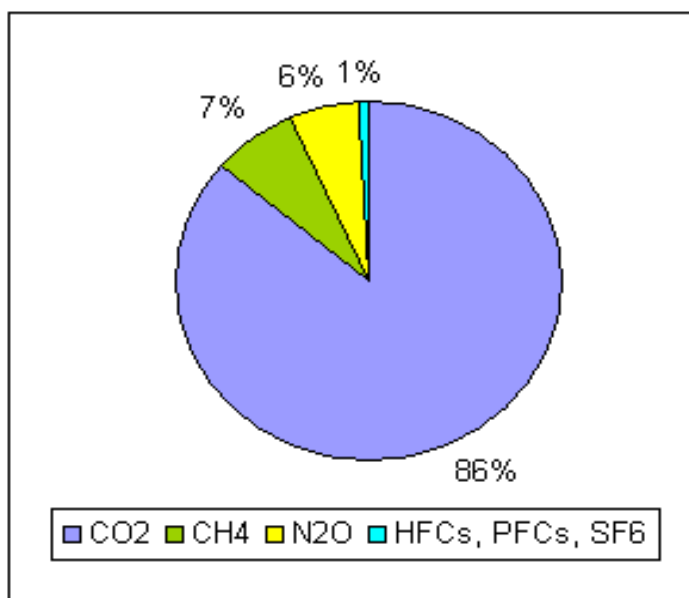
Zdroj: {1}

Skleníkový plyn	Hodnota v roce 1998	Nárůst od roku 1750	$^2 \Delta F$ [W/m ²]
CO ₂	365 ppm	87 ppm	1,46
CH ₄	1,745 ppb	1,045 ppb	0,48
N ₂ O	314 ppb	44 ppb	0,15
CF ₄	80 ppt	40 ppt	0,003
C ₂ F ₆	3 ppt	3 ppt	0,001
SF ₆	4,2 ppt	4,2 ppt	0,002
CHF ₃	14 ppt	14 ppt	0,002
C ₂ H ₂ F ₄	7,5 ppt	7,5 ppt	0,001
C ₂ H ₄ F ₂	0,5 ppt	0,5 ppt	0

Pro Českou republiku plyne povinnost pravidelného monitorování emisí přímých skleníkových plynů na základě Rámcové úmluvy OSN o změně klimatu {2}, k níž přistoupila v roce 1993. Z výsledků prezentovaných v inventarizační zprávě vychází následující bilance zobrazena obr. č. 1 zahrnujícím skleníkové plyny sledované Kjótským protokolem včetně N_2O .

Obr. č. 1 Podíl skleníkových plynů v ČR v roce 2001

Zdroj:{4}



² ΔF vyjadřuje přírůstek měrného výkonu radiačního sdílení tepla vedoucího k zesílení skleníkového efektu, vyvolaného skleníkovými plyny.

Vliv oxidu dusného na stratosférický ozón

Jak již bylo naznačeno, N_2O může negativně přispívat k poškození především stratosférické ozónové vrstvy (nad 15 km n.m.), jež má životadárnou schopnost pohlcovat nebezpečné ultrafialové záření, především UV-B záření (280 – 320 nm). Oxid dusný se téměř z 90% rozkládá v důsledku fotochemické reakce na molekulární dusík (N_2) a atomární kyslík (O) podle reakce (1). Nicméně, zbylý podíl N_2O vede k tvorbě oxidu dusnatého (NO) při vzájemné reakci (2) s kyslíkem v excitovaném stavu ($O(^1D)$)³ [2].



Právě vznik NO přispívá k destrukci stratosférického ozónu (O_3) popsanou rovnicemi (3) a (4), přičemž souhrnně lze mechanismus odbourávání ozónu definovat rovnicí (5) [2].



Zdroje emisí N_2O

Oxid dusný (N_2O) vyznačující se svými, anestetickými a halucinogenními vlastnostmi, je nejnižším a v životním prostředí nejstálejším oxidem dusíku. Vznik a přeměny oxidů dusíku včetně N_2O jsou součástí biogeochemického cyklu dusíku a k jeho tvorbě v přírodě dochází během denitrifikačních procesů za anaerobních podmínek (bez přístupu kyslíku) v půdách, oceánech a tropických pralesích. Přestože se přírodní zdroje ve větší míře podílí na tvorbě oxidu dusného (tab. č. 2), antropogenní sektor má na jeho vzniku rovněž svůj podíl. Mezi nejvýznamnější producenty N_2O může být zahrnuto spalování fosilních paliv,

³ $O(^1D)$ - atom kyslíku vzniklý během fotochemické reakce s ozonem (O_3).

biomasy, automobilová doprava, technologie sloužící ke snižování emisí NO_x , jako jsou selektivní nekatalytická redukce (SNCR) při použití močoviny ($CO(NH_2)_2$) a amoniaku (NH_3) a selektivní katalytická redukce (SCR), chemické procesy či přeměna tropických pralesů na pastviny [2], [6].

Tab. č. 2 Zdroje emisí N_2O

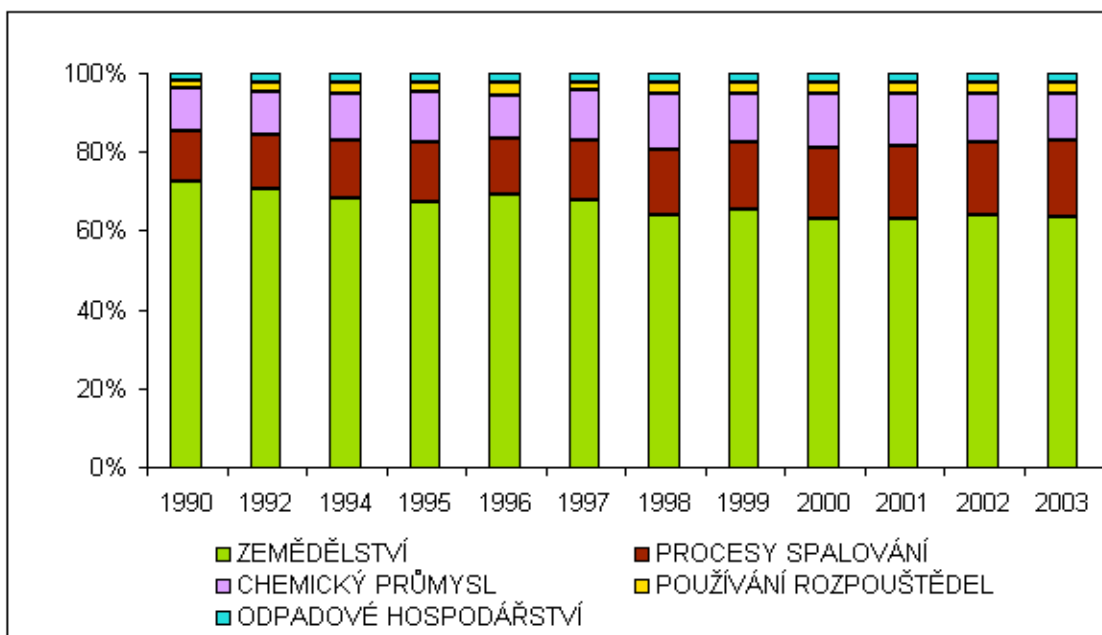
Zdroj: [8]

Zdroje N_2O	10^6 [t/r]
Oceány, moře	2,0 - 4,0
Přírodní půdy	4,6 - 8,2
Přírodní zdroje	6,6 - 12,2
Spalování biomasy	0,2 - 2,4
Spalování fosilních paliv	0,2 - 0,5
Používání umělých hnojiv	1,0 - 3,6
Antropogenní zdroje	1,4 - 6,5
CELKEM	8,0 - 18,7

Obr. č. 2 zobrazuje podíl antropogenních zdrojů N_2O v České republice z různých odvětví, kde za nejvýznamnější lze považovat zemědělství a s ním spojené používání umělých hnojiv.

Obr. č. 2 Podíl sledovaných zdrojů v ČR na vznik N_2O v letech 1990, 1992, 1994 – 2003

Zdroj vlastní, [5]



1.1 Cíle diplomové práce

- Provést odběr spalin pomocí příslušné měřicí aparatury v zařízení na energetické využívání odpadu v Praze a v Liberci.
- Vyhodnotit naměřené koncentrace oxidu dusného (N_2O) ve spalinách dle příslušné metodiky stanovení emisí.
- Kvantitativně vyhodnotit vliv používaných redukčních prostředků na generaci oxidu dusného.
- Posoudit možné vlivy přispívající k tvorbě oxidu dusného (N_2O).

2 Proces vzniku emisí N_2O se zřetelem na SNCR

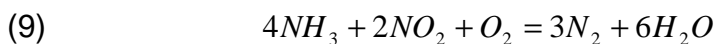
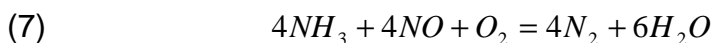
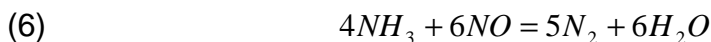
2.1 Reakční mechanismus SNCR

Pro dosažení emisních koncentrací NO_x zákonem č. 354/2002 Sb., stanovených na 200 mg/Nm^3 v čistém plynu v ZEVO se musí zavádět sekundární opatření. K používaným metodám vedoucím k redukci již vzniklých oxidů dusíku (NO_x) ve spalínách patří kromě selektivní nekatalytické redukce (SNCR) i selektivní katalytická redukce (SCR)⁴, která však není předmětem této práce. Nicméně při aplikaci obou výše uvedených metod se snížení oxidů dusíku dosahuje pomocí vhodného redukčního prostředku na bázi amoniaku (NH_3).

V zařízeních na energetické využívání odpadu (ZEVO) se v případě SNCR uplatňují vodné roztoky močoviny ($CO(NH_2)_2$) a 25% amoniakální (čpavkové) vody (NH_4OH) v jejichž přítomnosti dochází k reakci mezi NH_3 a NO_x . V průběhu redukčního procesu popsaného reakcemi (6) až (12) jsou oxidy dusíku redukovány na vodní páru (H_2O), molekulární dusík (N_2) a oxid uhličitý (CO_2). Jelikož se jedná o přirozené složky atmosféry, celý mechanismus lze považovat za žádoucí.

2.1.1 Reakční mechanismus čpavkové vody

Pro co nejefektivnější průběh následujících redukčních reakcí (6) až (9), za použití čpavkové vody, by se měl teplotní rozsah pohybovat mezi 850°C až 950°C [11].

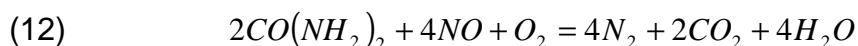
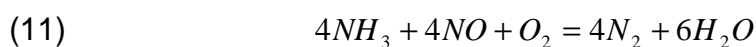


⁴ SCR probíhá v součinnosti s katalyzátorem v rozmezí teplot cca 320°C - 400°C [8], což zamezuje případné oxidaci redukčního prostředku (NH_3) a rovněž je tím dosahováno nepatrných koncentrací nezreagovaného amoniaku, který je v tomto případě stechiometricky dávkován.

Výslednými produkty uvedených reakcí jsou N_2 a H_2O . Přednostně však lze očekávat průběh snižování NO_x podle reakcí (8) a (9), jelikož oxid dusnatý (NO) má v redukováných oxidech dusíku (NO_x) téměř 95% zastoupení [7].

2.1.2 Reakční mechanismus močoviny

K dosažení účinné redukce oxidů dusíku močovinou se rozmezí teplot posouvá k vyšším hodnotám v rozsahu $900^\circ C - 1100^\circ C$ [9]. Samotné reakci mezi NH_3 a NO_x respektive NO však předchází rozklad močoviny ($CO(NH_2)_2$) za přítomnosti vody při teplotě $130^\circ C$ a vyšší popsany reakcí (10) [12]. Této teploty bývá dosaženo již během transportu redukčního prostředku do spalovací komory, následkem čehož je do proudu spalin vstřikován amoniak, který posléze reaguje s přítomnými NO_x podle reakce (11) [12]. Celý mechanismus redukce oxidů dusíku včetně vzniku oxidu uhličitého je souhrnně popsán reakcí (12) [12].



Oxidace a prokluz amoniaku

Během procesu spalování může docházet k překročení teploty⁵ vhodné pro účinné snížení NO_x . Důsledkem tohoto jevu je zvýšená rychlost probíhající chemické reakce, během níž NH_3 dostatečně nezreaguje s oxidy dusíku, jelikož je přednostně spalován podle oxidační reakce (13) [8]. Výsledným produktem zmíněné reakce je kromě H_2O i NO , což přispívá k nežádoucímu navýšení koncentrace NO_x ve spalinách.



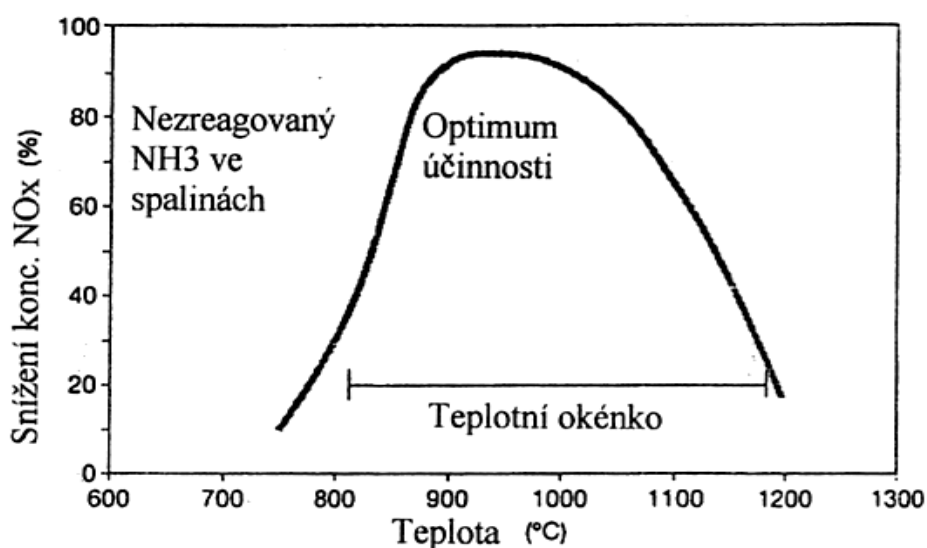
⁵ K navýšení teploty může například docházet v důsledku zanášení teplosměnných ploch v kotli nebo spalováním tuhého komunálního odpadu (TKO) s vyšší výhřevností.

Naproti tomu, při nižší teplotě v oblasti dávkování redukčního prostředku dochází ke snížení rychlosti chemické reakce mezi NH_3 a NO_x v důsledku čehož vzniká nežádoucí emise amoniaku označovaná jako prokluz.

Z výše uvedených informací plyne význam teploty pro průběh redukčních reakcí (6) až (12) a tím i pro účinnost SNCR. Následující obrázek zobrazuje teplotní rozmezí ($850^\circ C$ - $1100^\circ C$), během kterého by měla být selektivní nekatalytická redukce nejúčinnější.

Obr. č. 3 Závislost účinnosti SNCR na teplotě spalin

Zdroj: [9]



Další parametry ovlivňující průběh SNCR

Nespotřebované množství amoniaku nesouvisí pouze s nižší teplotou, ale rovněž závisí na stechiometrickém poměru NH_3/NO_x . Přiváděné množství redukčního prostředku je spojeno s požadovanou hodnotou NO_x ve vyčištěném plynu stanovené legislativou jednotlivých zemí⁶, a proto může být amoniak ve spalinách obsažen v důsledku nadstechiometrického dávkování. Nicméně, vhodnou technologií (rektifikace) je možné NH_3 ze spalin odloučit a následně ho opět použít v procesu denitrifikace. Jiným rovněž významným faktorem ovlivňujícím účinnost SNCR je důkladné promíchání spalin s redukčním

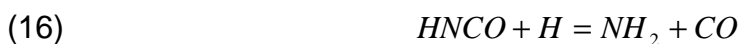
⁶ V zemích, v nichž jsou stanoveny nízké hodnoty emisních limitů pro NO_x , jako jsou například Švýcarsko (80 mg/Nm^3) nebo Holandsko (70 mg/Nm^3), je vyžadováno nadstechiometrické dávkování NH_3 [8].

prostředkem a doba setrvání podstatná pro průběh redukčních reakcí v optimálním teplotním rozmezí. Podle některých autorů [1] se minimální reakční doba pohybuje mezi 0,2 až 0,5 s přičemž 1 sekunda je považována za dostatečnou pro účinný průběh redukce oxidů dusíku.

2.2 Tvorba N_2O v ZEVO při aplikaci SNCR

Oxid dusný (N_2O) je vedlejším produktem výše zmíněné selektivní nekatalytické redukce. Tvorba emisí N_2O v zařízení na energetické využívání odpadu při aplikaci SNCR je spojena především s typem používaného redukčního činidla (močovina nebo amoniak), dále s teplotou a s ní spojenou možnou oxidací amoniaku.

Všeobecně převládá názor [1], [11], že oxid dusný vzniká zejména při použití močoviny, která je do procesu denitrifikace dávkována při vyšších teplotách (cca 1000 °C). Důvodem vedoucím k tomuto závěru může být rozklad $CO(NH_2)_2$ na jiné složky než NH_3 a CO_2 uvedené v kapitole 2.1.2. Jeden z výchozích produktů rozkladu močoviny je kyselina isokyanatá (HNCO), která následně reaguje s hydroxylovými radikály (OH) za vzniku isokyanátu (NCO) a vody. Za prekurzor⁷ oxidu dusného může být tedy považován NCO vzájemně reagující se vzniklými oxidy dusíku. Mechanismus formování N_2O během procesu SNCR při aplikaci močoviny je popsán reakcemi (14) a (15) pro úplnost doplněný reakcí (16), která představuje druhý možný rozklad vzniklé HNCO [1].



V případě čpavkové vody nejsou známy vedlejší chemické reakce, jež by mohly vést ke vzniku oxidu dusného. Nicméně, emise N_2O jsou prokazatelné i z použití tohoto redukčního prostředku, jak ve svých pracích prezentují někteří autoři (tab. č. 3). Podstatou vzniku N_2O by mohla být oxidace amoniaku podle

⁷ Prekurzor je výchozí látka, ze které chemickou cestou vzniká výsledný produkt.

rovnice (13) (viz kapitola 2.1) vedoucí ke vzniku oxidu dusnatého. Následnou reakcí mezi NO a dalšími organickými sloučeninami dusíku (radikály NH, NH_2) obsaženými ve spalínách může při vyšších teplotách docházet ke generaci N_2O podle reakcí (17) a (18) [3].



Tab. č. 3 prezentuje výsledky měření emisí N_2O , více autorů [1], provedených v 10 ZEVO v Japonsku a Evropě. Rozptyl hodnot koncentrací oxidu dusného zejména v případě, kdy nebyla použita denitrifikační technologie ($DeNO_x$), může být způsoben teplotou spalování a obsahem dusíku ve spalovaném odpadu [1]. V porovnání s použitím $DeNO_x$ technologie, nutné pro dosažení emisních limitů oxidů dusíku, je patrný nárůst emisí N_2O v závislosti na typu použitého redukčního prostředku [11].

Tab. č. 3 Souhrn emisí N_2O ze ZEVO

Zdroj: [1], [11]

Applikace $DeNO_x$	Japonsko	Evropa
	N_2O [mg/Nm ³]	
Bez $DeNO_x$	8 - 20	--
	1 - 16	--
	--	1 - 12
$DeNO_x$	--	10 - 15 ¹⁾ 25 - 35 ²⁾

¹⁾ Při aplikaci amoniaku, ²⁾ Při aplikaci močoviny

3 Aplikace SNCR v ZEVO a typy redukčních prostředků

3.1 Vlastnosti redukčních prostředků a jejich dávkování

Močovina

Podle zákona č. 157/1998 Sb., nepatří močovina mezi nebezpečné látky, umožňuje skladování v pevném stavu, čímž může snížit náklady na bezpečnostní opatření, nezapáchá a není toxická. Do procesu SNCR je dávkována jako vodný roztok, který je se spaliny dobře mísitelný.

Čpavková voda

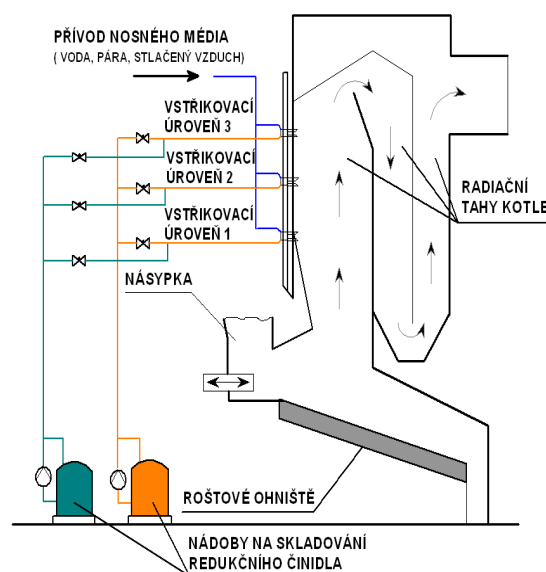
Na rozdíl od močoviny je čpavková voda (amoniak rozpuštěný ve vodě) nebezpečnou látkou se štiplavým zápachem, jež může být za jistých okolností výbušná. Tyto skutečnosti vyžadují dodržování patřičných bezpečnostních opatření.

Dávkování redukčního prostředku do prostoru spalovací komory

V průběhu provozu kotle dochází ke znečištění teplosměnných ploch čímž se mění i vhodná oblast teploty pro žádoucí průběh redukčních reakcí (6) až (12). Tato skutečnost je zohledňována zejména u kotlů na energetické využívání odpadu, které se staví na delší provozní periodu tj. na dobu mezi dvěma plánovanými odstávkami. Zpravidla se zde instalují dvě až tři horizontální úrovně nástřiku redukčního prostředku, které se během provozu mohou měnit, jak je naznačeno v obr. č. 4.

Obr. č. 4 Schéma zavádění redukčního prostředku

Zdroj: vlastní, [9]



U vyčištěného kotle se vhodná teplotní oblast pro vstřikování nachází níže, než u kotle s určitým počtem provozních hodin, kdy je zhoršen odvodu tepla ze spalin a teplota se může zvyšovat.

K dosažení rovnoměrného rozptášení činidla do proudu spalin se zpravidla používají dvousložkové trysky připevněné proti sobě po obou stranách kotle, ve kterých plní funkci nosného média pára nebo vzduch. Obr. č. 5 zobrazuje příklad stěnové trysky používané DeNO_x technologií.

Obr. č. 5 Vstřikovací stěnová dýza

Zdroj: Nalco Fuel Tech



3.2 Zařízení na energetické využívání odpadu v Praze

Základem technologického ZEVO v Praze jsou čtyři vertikální třítahové kotle s přirozeným oběhem a válcovými rošty s vlastním pohonem. První radiační tah je prázdný plnicí funkci „spalovací komory“, ve druhém jsou umístěny konvekční plochy tzv. svislé šoty⁸ a poslední část kotle je tvořena tepelnými výměníky (viz obr. č. 6). Každý z těchto kotlů umožní spálit až 15 tun TKO za hodinu. Při současném provozu všech tří kotlů je zařízení schopné zpracovat cca 310 000 tun tuhého komunálního odpadu za rok přičemž čtvrtý kotel slouží jako záloha. S ohledem na nižší odběr tepla a zvýšené výhřevnosti TKO jsou v současnosti provozovány dva kotle s roční kapacitou cca 210 000 tun při prosazení 12 t

⁸ Před vstupem spalin do posledního (konvekčního) tahu kotle by jejich teplota neměla přesáhnout hodnotu 650 °C, aby nedocházelo k tvorbě usazenin na povrchu teplosměnných ploch a k jejich erozi v důsledku obsahu úletového popílku ve spalinách. Instalací výše zmíněných svislých šotů (trubky protékané vodou) je možné docílit ochlazení spalin v radiačním tahu kotle [7].

odpadu za hodinu. Odběratelem většiny vyrobeného tepla je energetická síť Pražské teplárenské, a.s. a z částí je využíváno pro svou vlastní spotřebu. Nicméně, v budoucnosti se malešické zařízení zaměří rovněž na výrobu elektrické energie, která by se měla dodávat ve větší míře do veřejné sítě. V tab. č. 4 jsou zobrazeny výkonové parametry ZEVO v Praze Malešicích.

Tab. č. 4 Identifikační parametry ZEVO – Praha

Zdroj: [12]

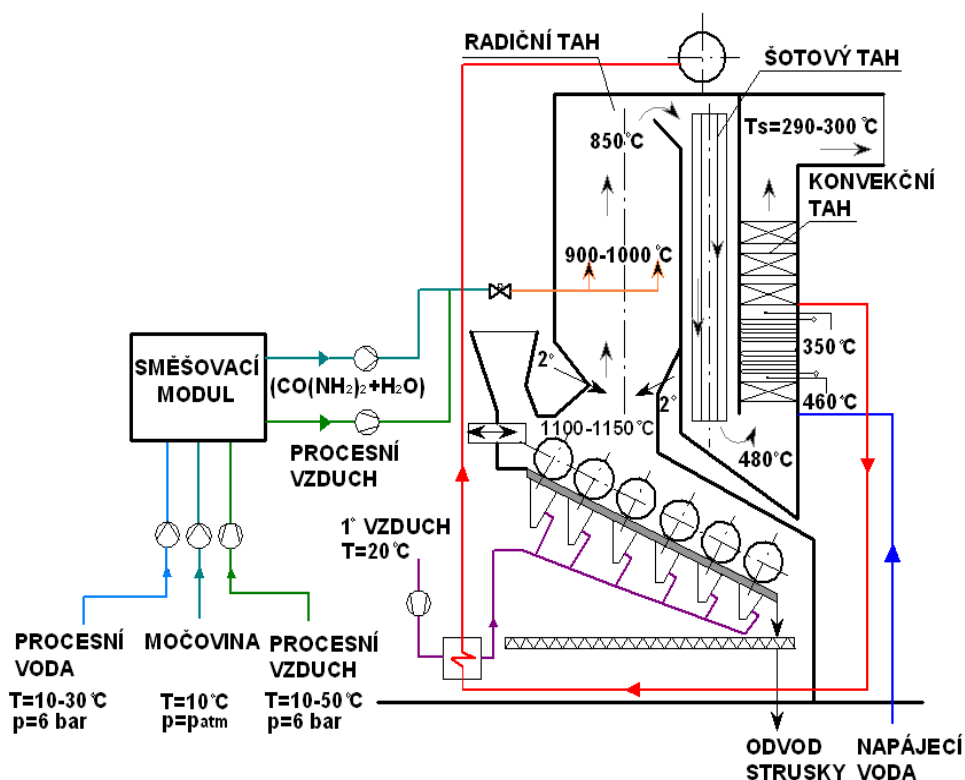
ZEVO ¹⁾	Pt [MWt]	Pe [MWe] ²⁾	H [MJ/kg]	Mp [t/h]	Tp [°C]	Pp [bar]
Praha	33,8	16	8 - 12	36	235	13,7

¹⁾ Parametry jednoho kotle, ²⁾ Předpokládaný Pe

V roce 2000 bylo zařízení na energetické využívání odpadu v Praze vybaveno technologií (SNCR) na snižování oxidů dusíku ve spalínách využívající močoviny ($CO(NH_2)_2$). Směs $CO(NH_2)_2$ a procesní vody o požadovaných parametrech a regulaci tlakového vzduchu (nosného média) zajišťuje směšovací modul, ze kterého jsou jednotlivá aditiva přiváděna samostatným potrubím ke vstřikovacímu zařízení (obr. č. 6). Tangenciální vstup redukčního prostředku do spalovací komory zajišťují celkem 4 vstřikovací kopí ve vodících trubkách [12]. Na výstupu z komína každého kotle jsou instalována kontinuální měření emisí, díky kterým směšovací modul automaticky dávkuje uvedená aditiva v závislosti na koncentraci emisí NO_x ve spalínách. Tato instalace tak umožňuje lépe řídit denitrifikační proces a dodržet tak emisní limity v celém rozsahu výkonu kotle.

Obr. č. 6 Schéma úpravy a vstřiku $CO(NH_2)_2$ – ZEVO Praha

Zdroj: vlastní, [7]



3.3 Zařízení na energetické využívání odpadu v Liberci

Liberecké zařízení na energetické využívání odpadu disponuje jedním horizontálním kotlem se třemi prázdnými tahy a představným hydraulicky poháněným roštem. První tah tvoří spalovací komoru následovanou dvěma prázdnými radiačními tahy a konvekční částí s teplosměnnými plochami (viz obr. č. 7). Na rozdíl od pražského ZEVO je zařízení v Liberci založeno na technologii energetického využívání odpadu s kogenerační výrobou tepla a elektrické energie. Vyrobená pára procházející přes protitlakovou turbínu ($T_p = 230^\circ\text{C}$, $P_p = 10 \text{ bar}$) je používána pro vlastní technologickou potřebu a dále vedena do parních rozvodů Severočeské Energetiky, a.s.. Množství ročně spáleného odpadu činí cca 96 000 tun při 12 tunovém prosazení odpadu za hodinu. Tab. č. 5 shrnuje výkonové parametry ZEVO v Liberci.

Tab. č. 5 Identifikační parametry ZEVO – Liberec

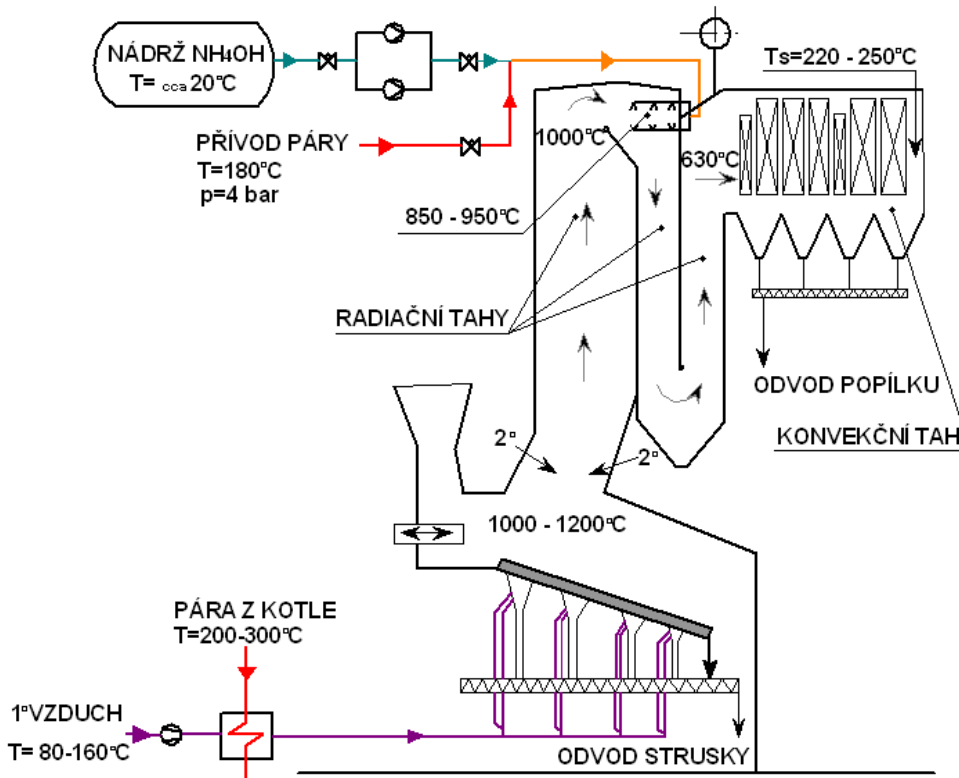
Zdroj: [13]

ZEVO	P _c [MW]	P _t [MW _t]	P _e [MW _e]	H [MJ/kg]	M _p [t/h]	T _p [°C]	P _p [bar]
Liberec	37,1	29,7	4,9	8 - 12	33,4	400	43

Redukčním prostředkem pro snižování oxidů dusíku je zde používán 24% roztok čpavkové vody (NH_4OH), pro který je jako nosné médium používána nízkotlaká pára ($T_p = 230\text{ °C}$, $P_p = 10\text{ bar}$) redukovaná na parametry uvedené v obr. č. 7. Připravený roztok je dodáván externí firmou a nevyžaduje tedy další úpravy. I v případě libereckého zařízení závisí dávkování redukčního činidla na hodnotách emisí stanovených kontinuálním měřením umístěném na komíně. Původně byly navrženy v konstrukci prvního tahu kotle tři úrovně vstřiku (viz obr. č. 4), ale z důvodu navýšení teploty ve spalovací komoře byla v březnu roku 2006 poslední úroveň přesunuta do druhého tahu (obr. č. 7) a první dvě se přestaly používat.

Obr. č. 7 Schéma nástřiku NH_4OH – ZEVO Liberec

Zdroj: vlastní, [7]



3.4 Bilance spotřeby redukčního prostředku a výroby tepla

Informace poskytnuté společnostmi Pražské služby a.s. a Termizo a.s. o cenách a výrobě tepla umožnily stanovit náklady spojené se spotřebou močoviny ($CO(NH_2)_2$) a čpavkové vody (NH_4OH) (tab. č. 6). Níže uvedené obr. č. 8 a 9 zobrazují roční vývoj spotřeby redukčního činidla a výroby tepla.

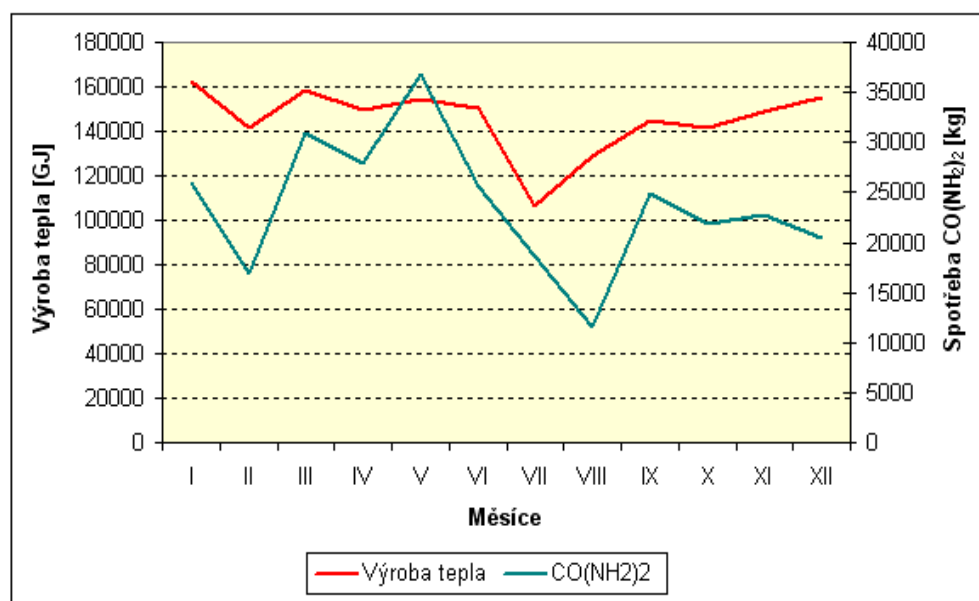
Tab. č. 6 Roční bilance $CO(NH_2)_2$ a NH_4OH

Zdroj: vlastní

CELKEM ZA ROK 2006	Spotřeba [kg]	Výroba tepla [GJ]	Spotřeba [kg/GJ]	Náklady [Kč]	Náklady [Kč/GJ]
$CO(NH_2)_2$	283951	1741974	0,16	2356793	1,35
NH_4OH	189208	935813	0,2	662228	0,71

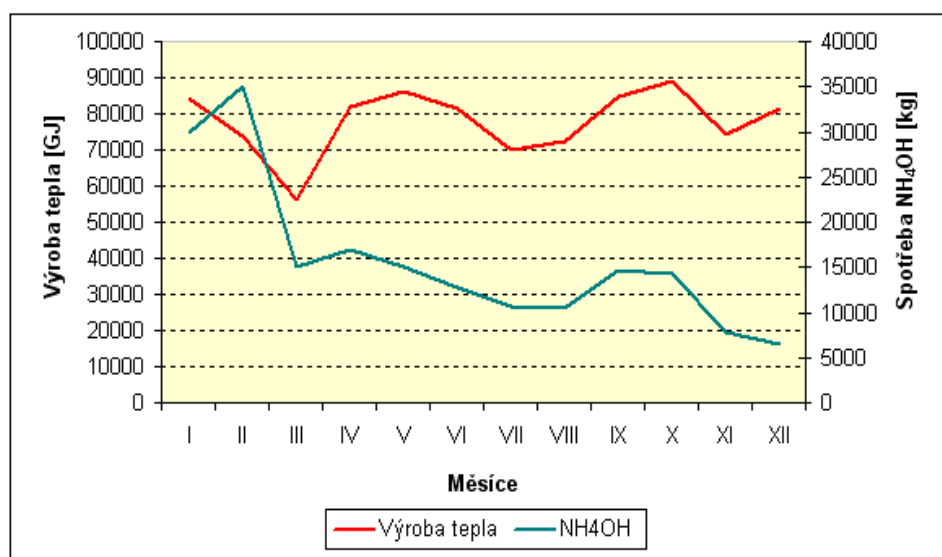
Obr. č. 8 Vývoj spotřeby $CO(NH_2)_2$ a výroby tepla v roce 2006

Zdroj: vlastní



Obr. č. 9 Vývoj spotřeby NH_4OH a výroby tepla v roce 2006

Zdroj: vlastní



4 Metodiky měření emisí N_2O

Mezi používané analytické metody vedoucí ke stanovení emisí oxidu dusného ze vzorku spalin patří infračervená spektrometrie (IR spektrometrie) a plynová chromatografie (GC). Pro kontinuální měření tedy průběžné sledování provozního stavu je vhodná IR spektrometrie, naproti tomu GC je diskontinuální technikou pro analýzu vzorků prováděnou v laboratorním prostředí.

4.1 Analýza N_2O infračervenou spektrometrií

Infračervená spektrometrie je metoda určena k identifikaci a strukturní charakterizaci organických i anorganických plynných látek. Princip této metody je založen na absorpci (pohlcení) infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Důsledkem interakce jsou valenční⁹ a deformační¹⁰ vibrace spojené se změnou energetických stavů molekuly. Aby sledovaná látka mohla pohlcovat IR záření, její molekula musí být víceatomová složená z různých atomů, což N_2O splňuje. Analytickým výstupem je infračervené spektrum zobrazující závislost energie vyjádřené nejčastěji v procentech transmitance (propustnost) nebo absorbance na vlnové délce (respektive vlnočtu) dopadajícího záření. Absorpční děj lze vyjádřit podle Lambertova – Beerova zákona {8}:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * l$$

A - absorbance

I_0 - intenzita záření vycházející ze zdroje

I - intenzita záření prošlá analyzovaným plynem

ε - molární absorpční koeficient pro danou vlnovou délku

c - koncentrace absorbující látky

l - efektivní délka kyvety¹¹

⁹ Valenční vibrace – prodlužování nebo zkracování vazeb mezi atomy.

¹⁰ Deformační vibrace – změna úhlu mezi vazbami atomů.

¹¹ Kyveta – měřicí prostor z propustného materiálu (NaCl, KBr), ve kterém dochází k interakci měřeného plynu s IR zářením.

Původní disperzní spektrometry poskytují informace v úzkém vlnočtovém rozsahu záření dopadající na výstupní štěrbinu monochromátoru¹² [14], z něhož pokračuje jen malá část na detektor. Většina energie v podobě záření o jiných vlnových délkách je „rozptýlena“. Výše uvedené spektrometry mají horší rozlišení, jsou pomalejší, citlivější na otřesy a změny polohy, a proto nedovolují kontinuální analýzu v provozních podmínkách [6].

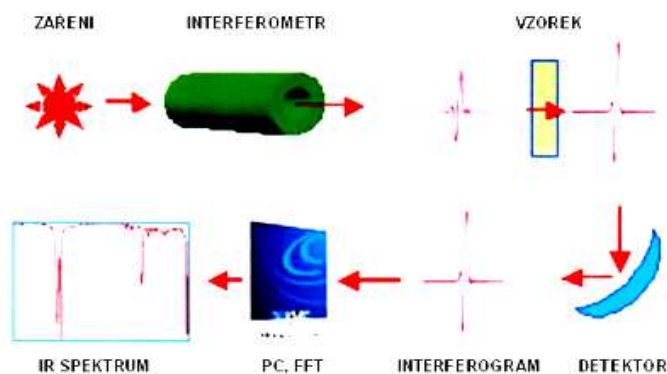
V posledních letech se do popředí zájmů dostávají IR spektrometry s Fourierovou transformací. Přestože pořizovací cena FTIR analyzátorů je vysoká (3 – 4 mil.Kč) a kalibrace může být obtížná, oproti disperzním spektrometrům vykazují mnohé výhody [16]. Svým uspořádáním dokáží lépe využít energii infračerveného záření (neobsahují monochromátor) a tím umožňují získat informaci o celém spektru v širokém vlnočtovém rozsahu za kratší dobu. Mohou tak současně analyzovat všechny plynné složky, které jsou aktivní v IR oblasti. Rovněž mají velkou rozlišovací schopnost, jsou odolnější vůči transportu, lépe snášejí provozní podmínky emisních měření, dokáží eliminovat vzájemně rušivé vlivy jednotlivých měřených látek a umožňují přímou analýzu N_2O [14].

Princip FTIR spektrometrie

Metoda IR spektrometrie s Fourierovou transformací je založena na spojení interferometru s citlivým detektorem a počítačem [14], což schématicky zobrazuje obr. č. 10.

Obr. č. 10 Schématické znázornění systému FTIR

Zdroj: {9}



¹² Monochromátor – zařízení oddělující záření přicházející ze zdroje o určité vlnové délce.

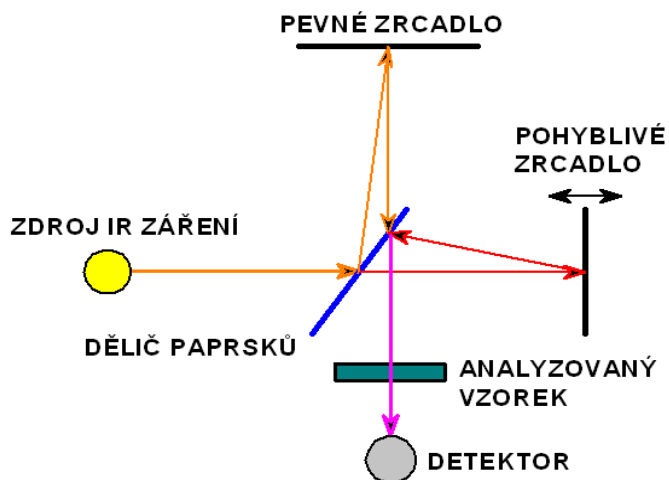
Základním prvkem FTIR analyzátoru ve střední oblasti IR záření ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) {7} je interferometr, přičemž často používaným typem je Michelsonův interferometr principiálně zobrazen na obrázku č. 11.

Záření přicházející ze zdroje dopadá na polopropustný dělič paprsků, který jednu polovinu propustí k pohyblivému zrcadlu a druhá se odrazí směrem k pevnému. Paprsky se od obou vzájemně kolmých zrcadel odrážejí zpět k děliči paprsků, na němž se podle polohy pohyblivého zrcadla sčítají nebo odečítají čímž dochází k interferenci. Výsledný svazek paprsků

prochází analyzovaným vzorkem v kyvetovém prostoru a dopadá na detektor, který měří celkovou intenzitu prošlého záření v čase tzv. interferogram. Takto získaný signál se v závěru převede pomocí matematické operace – Fourierovy transformace na infračervené spektrum.

Obr. č. 11 Michelsonův interferometr

Zdroj: {7}



4.2 Analýza N_2O plynovou chromatografií

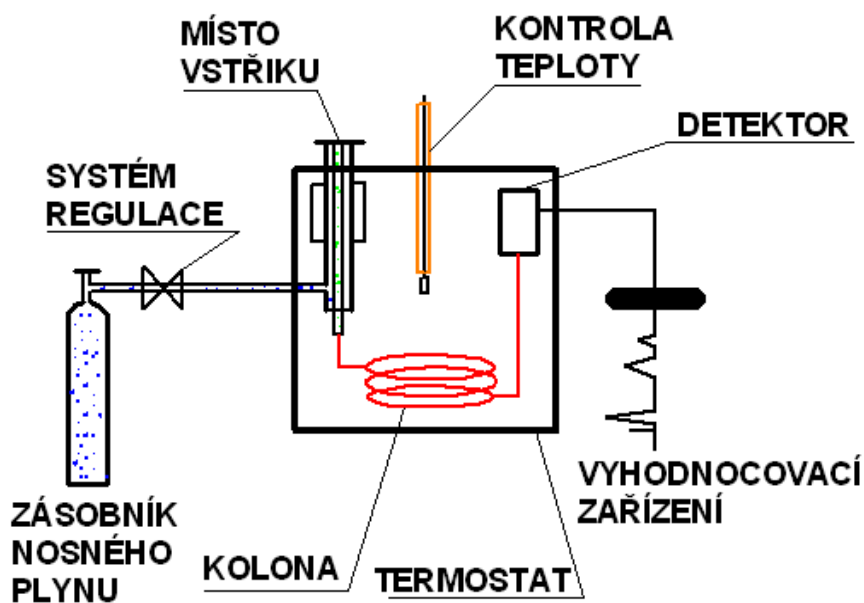
Dalším způsobem analýzy N_2O mohou být chromatografické metody poskytující kvalitativní a kvantitativní informace o sledovaném vzorku. Umožňují separaci a stanovení nejen organických, ale i řady anorganických látek přírodních i technických směsí [15]. Obecným principem plynové chromatografie je nestejněmorné rozdělení složek analyzované směsi mezi dvě nemísitelné nebo jen minimálně mísitelné fáze, z nichž jedna je stacionární (nepohyblivá) a druhá mobilní (pohyblivá). Dělené složky s různou afinitou mají snahu střídavě vnikat do

obou fází a setrvat v nich tak dlouho, dokud se neustaví jejich dynamická rovnováha¹³.

Separační mechanismus sledovaných látek při použití plynové chromatografie (GC) je uskutečňován pomocí vhodného nosného plynu (Ar , He , H_2 , N_2) a kapalně či pevně stacionární fáze nanesené v kolonách¹⁴. Při použití tuhého sorbentu (aktivní uhlí, silikagel) je princip separace látek založen na adsorpci nebo síťovém efektu a v případě kapalinového filmu zakotveného na inertním nosiči dochází k rozdělování méně rozpustných látek mezi stacionární a mobilní fázi. Těmito způsoby je možné oddělit oxid dusný v analyzovaném vzorku od jiných látek v něm obsažených, jako jsou vyšší oxidy dusíku NO , NO_2 a dále CO , CO_2 , SO_2 , vodní páry či kyslík [6]. Obr. č. 12 zobrazuje uspořádání zařízení pro plynovou chromatografii.

Obr. č. 12 Schéma plynového chromatografu

Zdroj: {10}



¹³ Dynamická rovnováha – udává konstantní poměr látkového množství každé látky ve stacionární a mobilní fázi.

¹⁴ Kolony představují trubicový systém zhotovený ze skla či nerezové oceli o průměru 2-5 mm a délce až několika metrů (náplňové kolony) nebo z křemene s průměrem menším než 5 mm v rozmezí délky 20-200 m (kapilární kolony).

Nedílnou součástí chromatografického analyzátoru je detektor citlivě reagující na přítomnost separovaných látek, který může ovlivnit výslednou koncentraci analyzovaného plynu. Volba vhodného detektoru je závislá na účelu použití a jeho vlastnostech, zejména na citlivosti stanovení velmi nízkých koncentrací a selektivitě. Z pohledu oxidu dusného se dají použít dva typy detektorů – tepelně vodivostní detektor (TCD) a detektor elektronového záchytu (ECD), přičemž druhý z nich je používanější, jelikož dokáže stanovit koncentrace v rozmezí cca 10^1 - 10^2 ppb ($196 - 1966 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [6]. Jiným systémem vhodným k analýze vzorků s nízkou koncentrací může být plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem (detektorem) (GC/MS) jejíž detekční účinek je velmi nízký a v případě N_2O činí 1 ppb ($2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [6]. Nicméně vysoká pořizovací cena (převyšující 3 mil. Kč) těchto přístrojů omezuje jejich běžné využití v praxi.

5 Experimentální část

Analýza oxidu dusného byla provedena v pražském a libereckém ZEVO. K odběru spalin obsahující oxid dusný sloužila aparatura používaná pro provozní měření emisí Výzkumného energetického centra v Ostravě. Koncentrace N_2O se u všech měření stanovily pomocí IR spektrometrie s Fourierovou transformací s přenosným analyzátozem typu Gaset Cx – 4000 (obr. č. 13) pracujícím v rozsahu vlnových délek $900 - 4200 \text{ cm}^{-1}$. Pro kontrolní analýzu pomocí plynové chromatografie byl v jednom z měření proveden manuální odběr vzorku spalin (viz kapitola 5.1.2).

Obr. č. 13 Analyzátor Gaset Cx – 4000 pro kontinuální analýzu N_2O

Zdroj: {11}



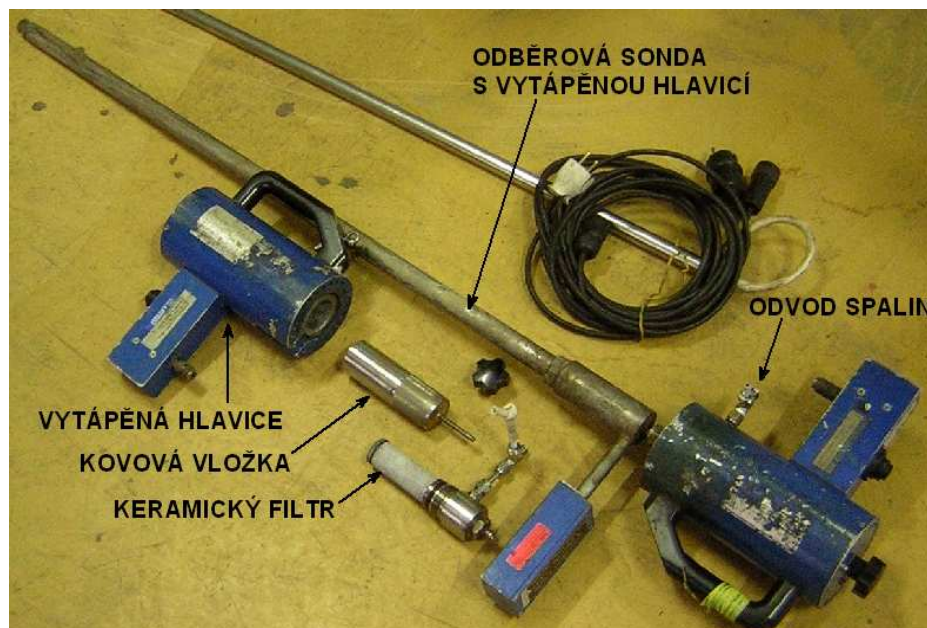
5.1 Odběr a analýza oxidu dusného

5.1.1 Stanovení koncentrace N_2O IR spektrometrií

Odběr spalin se uskutečnil ze dvou míst tomu přizpůsobených – z komína a z konvekční části kotle (příloha č. 1). Do určeného místa je nainstalována odběrová sonda z vysoce legované nerezavějící oceli o vnitřním průměru 4 mm, která je připojena k vytápěné hlavici (cca 180°C) jejíž součástí je keramický filtr pro odloučení tuhých částic (obr. č. 14). Spaliny jsou následně svedeny teflonovou hadicí rovněž vyhřívanou délky 10, 20 nebo 30 m (dle potřeby) k analyzátoru (obr. č. 13), který je schopen kromě N_2O současně analyzovat i další plynné látky například NO , NO_2 , SO_2 , CO . Vyhřívání tratě přívodu spalin na teplotu 180°C je nezbytné z důvodu zamezení odloučení některých složek, které jsou analyzátozem stanovitelné. Jedná se především o H_2O , NO_2 , SO_2 , HCl a NH_3 . Navíc je tato teplota spalin, podle výrobce, požadována před vstupem do analyzátoru.

Obr. č. 14 Odběrová sonda s vytápěnou hlavicí

Zdroj: vlastní



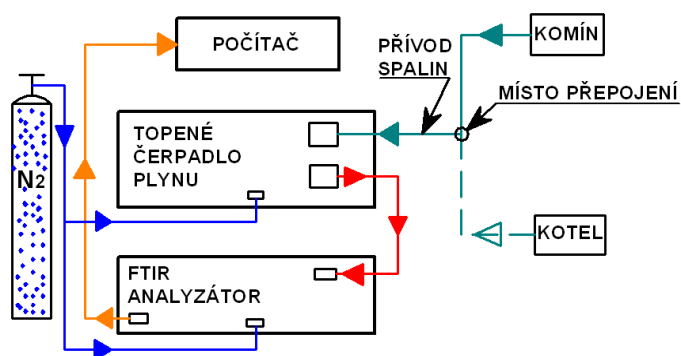
Pro záznam a zpracování naměřených dat slouží počítač se zabudovaným kompatibilním softwarem. Vzorek emisí je v případě analyzátoru Gasmeter Cx – 4000 odebírán každou sekundu, během níž je 10 naskenováno a následně zprůměrováno dle nastaveného intervalu, což je v tomto případě 1 minuta.

Každému měření předcházela kalibrace tzv. nulového bodu dusíkem (N_2), což u výše uvedeného typu analyzátoru znamená nastavení hodnoty pozadí (background) na 0 ppm u všech měřených složek. Kyslík (O_2) byl měřen kontinuálně analyzátozem využívajícím jeho paramagnetických vlastností. Dále byla vytvořena knihovna referenčních spekter měřených složek spalin v rozsahu podle předpokládaných koncentračních rozmezí.

Na následujícím obrázku je schématicky naznačen odběr spalin včetně kalibrace a místa přepojení mezi přívodem spalin z komína a z kotle.

Obr. č. 15 Schéma odběru spalin pro kontinuální analýzu N_2O

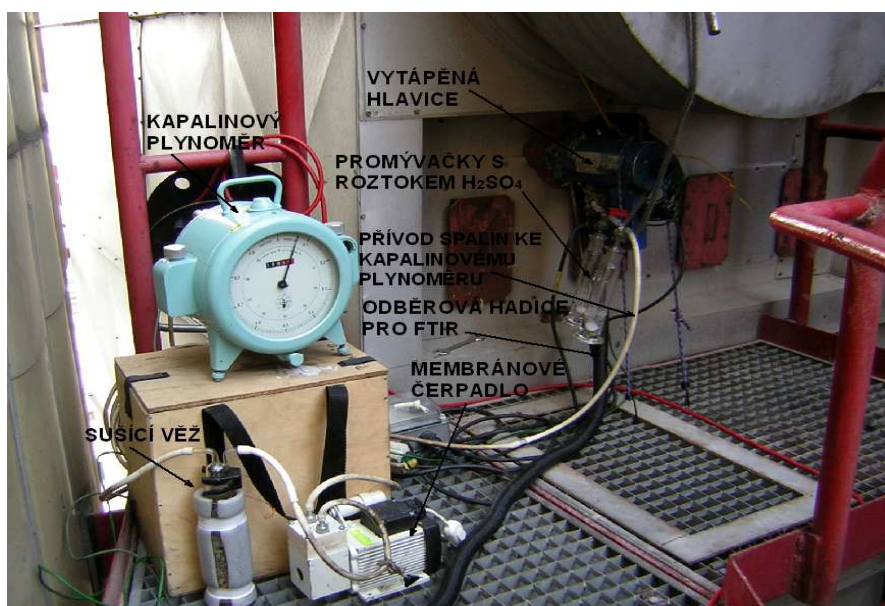
Zdroj: vlastní



V průběhu kontinuálního měření byly souběžně z obou měřících míst prováděny analytické odběry pro stanovení čpavku za účelem ověření přesnosti měření nízkých koncentrací NH_3 stanovených IR spektrometrií. V průběhu každého z režimů¹⁵ procházel vzorek spalin po dobu 30 minut dvěma promývačkami naplněnými roztokem kyseliny sírové (H_2SO_4), která amoniak absorbuje. Spaliny byly poté odvedeny přes sušící věž se silikagelem ke kapalinovému plynoměru, jak prezentuje obr. č. 16.

Obr. č. 16 Manuální odběr spalin pro analýzu NH_3

Zdroj: vlastní



¹⁵ Těmito režimy jsou myšleny změny dávkování redukčního prostředku (viz kapitola 6).

5.1.2 Stanovení koncentrace N_2O plynovou chromatografií

Jelikož spaliny obsahují látky, které by mohly při transportu do laboratoře vést k tvorbě N_2O a tím ovlivnit jeho analýzu, je nutné tyto látky ze vzorku spalin co nejlépe odloučit. K chybám při stanovení oxidu dusného mohou přispívat vyšší oxidy dusíku, oxid siřičitý, voda i oxid uhličitý [6]. Proto musí být odběr spalin prováděn za příslušných podmínek.

Část vzorku spalin je odvětvena z hlavního proudu přiváděného z komína do chladnice plynu (spalin), ve které zkondenzuje prakticky veškerá vlhkost. Poté spaliny procházejí třemi promývačkami umístěnými v chladícím boxu s vodní lázní chlazenou cirkulačním ochlazovačem. První z nich je naplněna roztokem hydroxidu sodného ($NaOH$ $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), druhá slouží k zachycení případných kapek uvolněných při průchodu plynu zmíněným roztokem (je prázdná) a třetí obsahuje pevný $NaOH$ v podobě peciček (obr. č. 17). Během celého procesu dochází k absorpci nežádoucích látek (SO_2 , H_2O , CO_2) hydroxidem sodným. Vzorek¹⁶ je následně jímán do plastového vaku vyrobeného z fólie Tedlar (obr. č. 18) o objemu 10 litrů, který je opatřen uzavíracím ventilem typu on-off a septem [6] sloužícím pro odběr v laboratoři.

Obr. č. 17 Chladicí box s promývačkami

Obr. č. 18 Tedlarový vak

Zdroj: vlastní



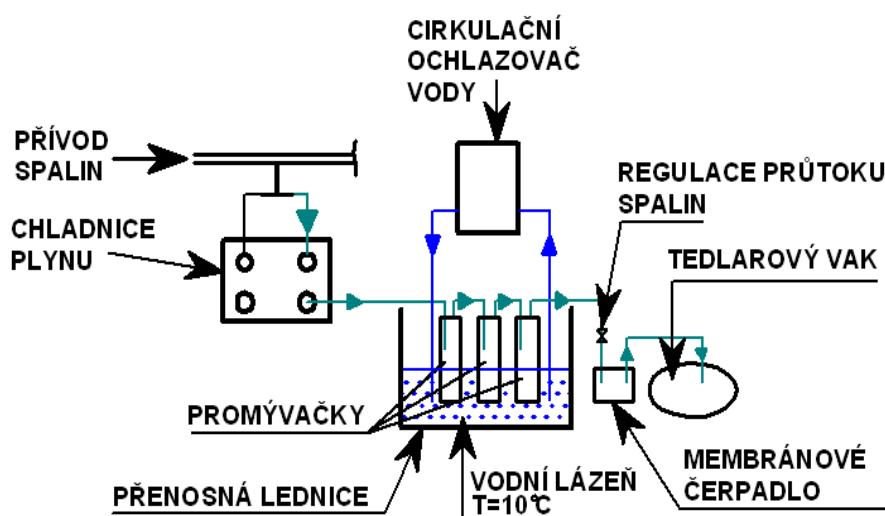
Podle zkušeností měřicí skupiny z jiných měření docházelo ke spékání peciček $NaOH$ po průchodu teplejšího plynu (spalin), čímž se zhoršila funkce

¹⁶ Takto získaný vzorek spalin může být ve vaku skladován až 5 dnů.

promývačky. Z tohoto důvodu jsou umístěny ve vodní lázni o teplotě cca 10°C zmírňující tento nežádoucí jev.

Následující obrázek zobrazuje schéma odběru vzorku pro stanovení koncentrace N_2O plynovou chromatografií (GC).

Obr. č. 19 Schéma odběrové aparatury pro analýzu oxidu dusného GC
Zdroj: vlastní



6 Výsledky měření emisí N_2O ve spalínách v ZEVO

6.1 Metodika stanovení koncentrace N_2O

Stanovení koncentrace N_2O probíhalo za provozních podmínek umožněných samotným zařízením jak v Praze, tak v Liberci. Během měření na kotli i v koméně byly kromě oxidu dusného monitorovány i další PZL uvedené v příloze č. 2. Z hlediska provozu se výkon obou zařízení v průběhu měření významně neměnil a k ověření vlivu denitrifikační technologie na tvorbu N_2O byla zvolena následující kritéria:

- **Odstavení DeNOx technologie** – po předem stanovenou dobu, během které probíhal odběr vzorku spalin, nebyla do procesu dávkována redukční činidla, což současně vedlo ke zvýšení emisí NO_x ,
- **Zvýšení účinnosti DeNOx technologie** – v této fázi byla požadována nižší hodnota NO_x na výstupu spalin z komína (obvykle 150 mg/Nm^3) a tím vyšší dávkování redukčního činidla,
- **Běžný provoz DeNOx technologie** – do procesu se přivádělo obvyklé množství močoviny a čpavkové vody odpovídající zhruba $180 \text{ mg/Nm}^3 \text{ } NO_x$ ve spalínách.

6.1.1 Vztahy pro vyhodnocení emisí N_2O

Emise oxidu dusného jsou analyzátozem vyjádřeny podílovým složením v jednotkách ppm^{17} a následně přepočteny na hmotnostní koncentraci podle vztahu (19) [17].

$$(19) \quad 1 \text{ ppm} = \frac{M}{V} \quad \left[\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right]$$

M – molekulová hmotnost PZL [mg/mol]

V – molární objem [Nm^3/mol]

¹⁷ Podílové množství ppm vyjadřuje 1 cm^3 znečišťující látky v 1 m^3 ovzduší

Významnou roli při stanovení emisí sehrává obsah kyslíku ve spalínách. Jeho vysoký obsah může být příznakem zředění vzniklých spalin, což může vést ke snížení původního obsahu PZL. Z tohoto důvodu jsou legislativně stanoveny pro spalovací zařízení spalující různé druhy odpadu referenční hodnoty kyslíku. V případě ZEVO je hodnota referenčního kyslíku (O_2^{ref}) ve spalínách dle nařízení vlády č. 354/2002 Sb. stanovena na 11 % a obecný tvar vzorce pro přepočet výsledků měření je vyjádřen následujícím vztahem

$$(20) \quad N_2O^{ref} = \left(\frac{21 - O_2^{ref}}{21 - O_2^m} \right) * E_{N_2O}^m \cdot \left[\frac{mg}{Nm^3} \right]$$

O_2^{ref} - referenční hodnota kyslíku [%]

O_2^m - naměřená hodnota kyslíku ve spalínách [%]

$E_{N_2O}^m$ - naměřená koncentrace N_2O [mg/Nm^3]

Uvedený vztah slouží ke vzájemnému srovnání různých režimů dávkování a zejména z důvodů kolísání výkonu ZEVO, přestože ve většině případů bylo minimální.

Z hlediska určení vlivu N_2O na životní prostředí je nutné vyjádřit jeho produkci z jednotlivých typů spalovacích procesů a technologií. Nejčastěji jsou v odborné literatuře prezentovány a srovnávány veličiny zvané emisní faktor (EF) (21) a hmotový tok (HT) (22). Ke stanovení EF a HT byly použity známé nebo přepočítané veličiny zjištěné při provozu zařízení během měření, zejména objemový průtok spalin, vlhkost a množství vyrobené energie.

$$(21) \quad EF^{N_2O} = \frac{V_{ss} * E_{N_2O}^m}{P} \left[\frac{mg_{N_2O}}{GJ} \right]$$

V_{ss} - objemový průtok suchých spalin [Nm^3/s]

P - výkon zařízení [MW]

$$(22) \quad HM^{N_2O} = V_{SS} * \left(\frac{21 - O_2^m}{21 - O_2^{ref}} \right) * N_2O^{ref} \quad \left[\frac{mg_{N_2O}}{h} \right]$$

6.1.2 Vliv palivového dusíku a teploty na vznik N_2O

Spalovaným palivem v obou ZEVO je tuhý komunální odpad, jehož přesné složení je, s ohledem na jeho heterogenní strukturu, obtížně zjistitelné. Nicméně, v roce 2000 byl Ministerstvem životního prostředí vyhlášen projekt (bližší informace lze nalézt [14]), jehož cílem bylo mimo jiné, stanovení analýzy skladby komunálního odpadu. S ohledem na velikost obou měst, přicházejí v úvahu pro pražské a liberecké ZEVO první dva sloupce skladby TKO následující tabulky.

Tab. č. 7 Průměrné složení TKO v ČR v roce 2001

Zdroj: [13]

Látková skupina	Sídlištní zástavba nad 100 000 obyvatel ¹⁾	Sídlištní zástavba do 100 000 obyvatel ¹⁾	Smíšená zástavba ²⁾	Vesnická zástavba ³⁾
[%hm]				
Papír, lepenka	22,7	22,2	25,6	7,6
Plasty	13,8	16,8	18	9
Sklo	8,7	6,7	7,6	8,9
Kovy	3,4	3	3,1	4,5
Bioodpad	18,2	19,6	17,3	6,3
Textil	5,6	6,6	5,1	2,2
Minerální odpad	1,9	0,8	2,3	4
Nebezpečný odpad	0,5	1,1	0,4	0,5
Spalitelný odpad	12,4	6,7	7	6,2
Zbytek 20 - 40 mm	3,1	8,4	5,4	5
Frakce 8 - 20 mm	6,6	5,1	3,8	8,9
Frakce pod 8 - 20mm	3,1	3	4,4	36,9
Celkem	100	100	100	100

¹⁾ Bytová zástavba s centralizovaným zásobováním teplem, ²⁾ Bytové i rodinné domy,

³⁾ Bytové domy vytápěné převážně tuhými palivy

S ohledem na výše zvolený režim, během kterého je denitrifikační technologie odstavena, lze předpokládat vznik N_2O související s obsahem dusíku ve spalovaném TKO. Množství dusíku závisí na složení odpadu, jelikož je vázán zejména na organický podíl [1], ten je však v porovnání s jinými palivy (dehet, uhlí, případně čistírenské kaly apod.) nízký a současně se může měnit s ročním obdobím.

Vzájemnou spojitost mezi generací oxidu dusného a oxidy dusíku je možné přisoudit teplotě. S ohledem na publikaci [6] lze říci, že s rostoucí koncentrací NO_x a tím i se zvyšující se teplotou, klesá koncentrace N_2O a naopak.

K ověření tohoto jevu je každé z níže uvedených měření doplněno grafickou závislosti koncentrací N_2O a NO_x změřených na komíně. Z pohledu ZEVO probíhal odběr spalin v nejdelším čase při běžném provozu, který je výsledky zobrazen.

6.2 Vyhodnocení emisí N_2O – ZEVO Praha

ZEVO Praha 18.09.2006 – 19.09.2006

- Režim č. 1 – odstavení DeNO_x technologie, $CO(NH_2)_2 = 0$ l/h
- Režim č. 2 – zvýšené dávkování, $CO(NH_2)_2 =$ cca 35 l/h
- Režim č. 3 – běžný provoz, $CO(NH_2)_2 =$ cca 15 l/h

Tab. č. 8 Výsledky naměřených hodnot N_2O v komíně

Zdroj: vlastní

Režimy DeNO _x technologie	Datum a doba odběru	KOMÍN						
		P [MW]	O _{2,s} [%]	N ₂ O [ppm]	N ₂ O [mg/Nm ³]	N ₂ O ^{ref} [mg/Nm ³]	EF ^{N2O} [g/GJ]	HM ^{N2O} [g/h]
Režim č. 1	19.09.2006 9:39 - 11:19	28,8	11,8	5,7	11,2	12,2	11,7	1210,7
Režim č. 2	18.09.2006 17:45 -19:45	30,6	10,9	8,5	16,8	16,9	15,9	1751,9
Režim č. 3	19.09.2006 12:52 -13:44	27,3	12,4	12,7	24,9	28,8	27,2	2671,7

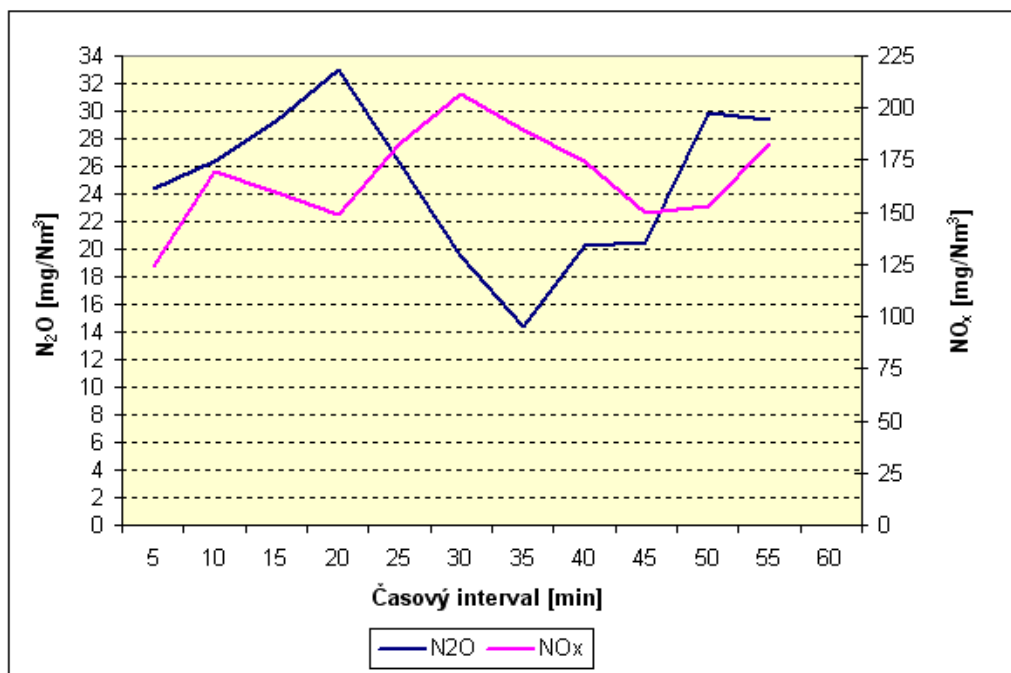
Tab. č. 9 Výsledky naměřených hodnot N_2O v kotli

Zdroj: vlastní

KOTEL (před EO)					
Režimy DeNO _x technologie	Datum a doba odběru	O _{2,s} [%]	N ₂ O [ppm]	N ₂ O [mg/Nm ³]	N ₂ O ^{ref} [mg/Nm ³]
Režim č. 1	19.09.2006 11:19 - 11:45	4,8	4,7	9,2	5,7
Režim č. 2	18.09.2006 16:40 - 17:29	6,1	21,6	42,5	28,5
Režim č. 3	19.09.2006 11:45 - 12:49	5,8	12,3	24,3	15,9

Graf č. 1 Průběh tvorby N_2O a NO_x při aplikaci $CO(NH_2)_2$

Zdroj: vlastní



Pozn.: Graf zobrazuje průměrné hodnoty pro 5 minutové intervaly z komína, režim č. 3

ZEVO Praha 05.03.2007 – 07.03.2007

V průběhu tohoto měření nebylo možné zvýšit dávkování redukčního prostředku (močoviny), jelikož odpad v té době obsahoval nižší množství dusíku. Ze zkušenosti z předchozího měření by při vyšším dávkování, které z hlediska provozu nebylo nutné, docházelo k ucpávání dávkovacích trysek, a proto režim č. 2 probíhal pouze při sníženém množství močoviny.

- Režim č. 1 – odstavení $DeNO_x$ technologie, $CO(NH_2)_2 = 0$ l/h
- Režim č. 2 – snížené dávkování, $CO(NH_2)_2 =$ cca 7 l/h
- Režim č. 3 – běžný provoz, $CO(NH_2)_2 =$ cca 11 l/h

Tab. č. 10 Výsledky naměřených hodnot N_2O v komíně

Zdroj: vlastní

KOMÍN								
Režimy $DeNO_x$ technologie	Datum a doba odběru	P [MW]	$O_{2,s}$ [%]	N_2O [ppm]	N_2O [mg/Nm ³]	N_2O^{ref} [mg/Nm ³]	EF^{N_2O} [g/GJ]	HT^{N_2O} [g/h]
Režim č. 1	6.03.2007 13:45 - 15:23	26,3	9,3	2,8	5,5	4,7	6,4	601,6
Režim č. 2	6.03.2007 16:08 - 17:33 6.03. - 7.03.2007 19:00 - 8:41 7.03.2007 12:05 - 13:00	29,5	10,8	1,0	2,1	2,0	2,1	222,4
Režim č. 3	6.03.2007 9:43 - 11:53 7.03.2007 9:05 - 10:09	28,3	10,7	3,9	7,8	7,5	8,3	849,5

Tab. č. 11 Výsledky naměřených hodnot N_2O na kotli

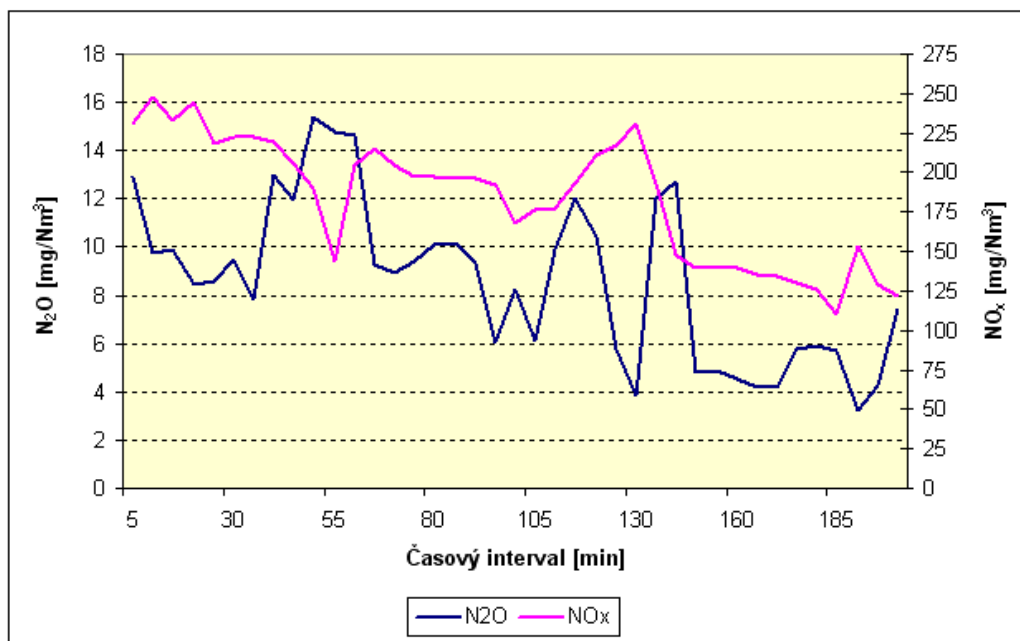
Zdroj: vlastní

KOTEL (před EO)					
Režimy DeNOx technologie	Datum a doba odběru	$O_{2,s}$ [%]	N_2O [ppm]	N_2O [mg/Nm ³]	N_2O^{ref} [mg/Nm ³]
Režim č. 1	6.03.2007 15:27 - 16:05	5,4	2,8	5,5	3,6
¹⁾ Režim č. 2	6.03.2007 17:36 - 18:10 7.03.2007 11:05 - 11:45	6,0	<0,5	<1,0	<0,7
Režim č. 3	5.03. - 6.03.2007 19:00 - 7:00 6.03.2007 11:55 - 13:30 7.03.2007 10:20 - 11:05	6,4	1,4	2,8	1,9

¹⁾ Hodnota koncentrace N_2O stanovená na mezi detekce

Graf č. 2 Průběh tvorby N_2O a NO_x při aplikaci $CO(NH_2)_2$

Zdroj: vlastní



Pozn.: Graf zobrazuje průměrné hodnoty pro 5 minutové intervaly z komína, režim č. 3

6.3. Vyhodnocení emisí N_2O – ZEVO Liberec

ZEVO Liberec 06.06.2006 – 08.06.2006

- Režim č. 1 – odstavení $DeNO_x$ technologie, $NH_4OH = 0$ l/h
- Režim č. 2 – zvýšené dávkování, $NH_4OH = cca 50$ l/h
- Režim č. 3 – běžný provoz, $NH_4OH = cca 30$ l/h

Tab. č. 12 Výsledky naměřených hodnot N_2O v komíně

Zdroj: vlastní

KOMÍN								
Režimy $DeNO_x$ technologie	Datum a doba odběru	P [MW]	$O_{2,s}$ [%]	N_2O [ppm]	N_2O [mg/Nm ³]	N_2O^{ref} [mg/Nm ³]	EF^{N_2O} [g/GJ]	HT^{N_2O} [g/h]
Režim č. 1	7.06.2006 13:58 - 14:31	37,0	8,8	4,2	8,3	6,8	3,3	440,0
Režim č. 2	7.06.2006 17:00 - 17:32	35,8	9,3	4,7	9,3	7,9	3,8	487,6
Režim č. 3	6.06.- 7.06.2006 21:35 - 8:00	35,3	9,3	4,6	8,9	7,6	3,7	469,8

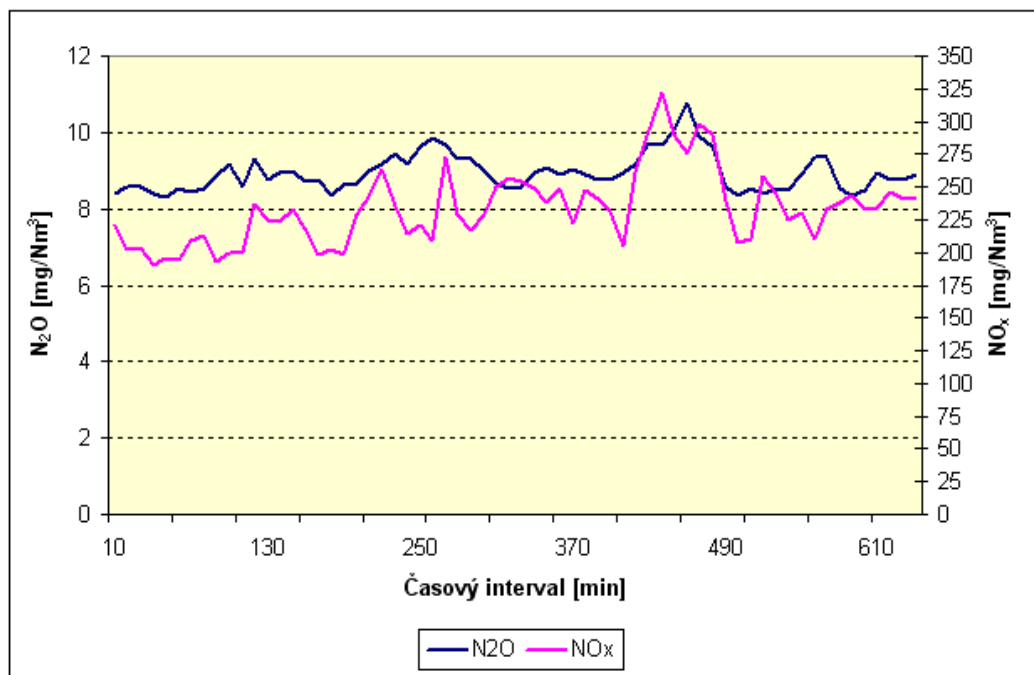
Tab. č. 13 Výsledky naměřených hodnot N_2O na kotli

Zdroj: vlastní

KOTEL (před EO)					
Režimy $DeNO_x$ technologie	Datum a doba odběru	$O_{2,s}$ [%]	N_2O [ppm]	N_2O [mg/Nm ³]	N_2O^{ref} [mg/Nm ³]
Režim č. 1	7.06.2006 13:44 - 13:54	4,8	2,4	4,8	2,9
Režim č. 2	7.06.2006 17:40 - 18:00	6,1	3,1	6,1	4,1
Režim č. 3	7.06.2006 18:31 - 18:59	5,8	2,4	4,7	3,1

Graf č. 3 Průběh tvorby N_2O a NO_x při aplikaci NH_4OH

Zdroj: vlastní



Pozn.: Graf zobrazuje průměrné hodnoty pro 10 minutové intervaly z komína, režim č. 3

ZEVO Liberec 01.11.2006 – 02.11.2006

Provozní stav ZEVO v Liberci v uvedeném období neumožnil provést odběr spalin z kotle z důvodu netěsnosti ve čtvrtém tahu, a proto se měření emisí provádělo pouze v komíně. Současně mělo poruchu měření emisí (kontinuální měření), což vedlo spalovnu k přijetí náhradního režimu plynocího z provozního řádu. Podle něj byla nastavena hodnota dávkování redukčního prostředku tak, aby bylo dosaženo emisního limitu NO_x (200 mg/Nm^3) i v podobných situacích. Uvedený stav tedy neumožnil změnu dávkování NH_4OH a měření probíhalo po celou dobu při běžném provozu.

- Režim č. 3 – běžný provoz, NH_4OH = cca 30 l/h

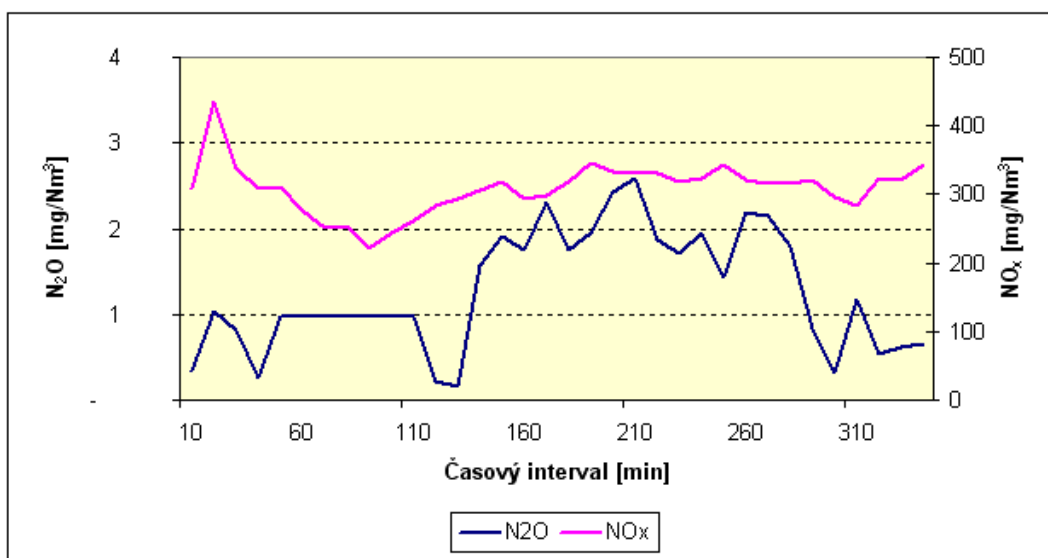
Tab. č. 14 Výsledky naměřených hodnot N_2O v komíně

Zdroj: vlastní

KOMÍN								
Režim DeNOx technologie	Datum a doba odběru	P [MW]	$O_{2,s}$ [%]	N_2O [ppm]	N_2O [mg/Nm ³]	N_2O^{ref} [mg/Nm ³]	EF^{N_2O} [g/GJ]	HT^{N_2O} [g/h]
Režim č. 3	1.11.2006 18:05- 23:59	36,4	12,2	0,5	0,9	1,1	0,4	49,4
	2.11.2006 0:00 - 15:45	36,4	12,7	1,6	3,1	3,7	1,3	164,1

Graf č. 4 Průběh tvorby N_2O a NO_x při aplikaci NH_4OH - 1.11.2006

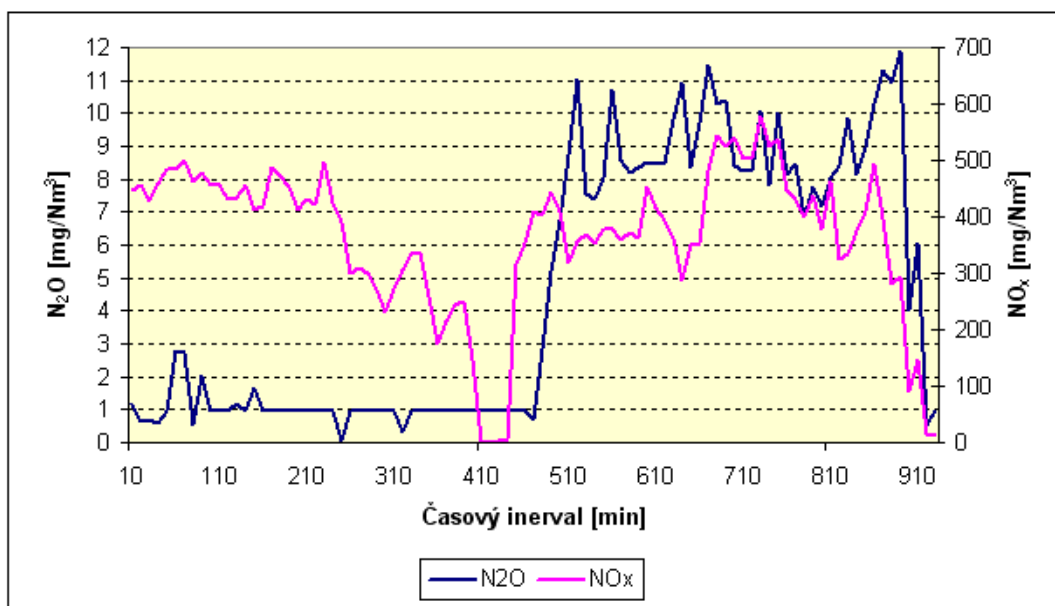
Zdroj: vlastní



Pozn.: Graf zobrazuje průměrné hodnoty pro 10 minutové intervaly na komíně, režim č. 3

Graf č. 5 Průběh tvorby N_2O a NO_x při aplikaci NH_4OH - 2.11.2006

Zdroj: vlastní



Pozn.: Graf zobrazuje průměrné hodnoty pro 10 minutové intervaly z komína, režim č. 3

ZEVO Liberec 02.04.2007 – 04.04.2007

- Režim č. 1 – odstavení De NO_x technologie, NH_4OH = 0 l/h
- Režim č. 2 – zvýšené dávkování, NH_4OH = 34 l/h
- Režim č. 3 – běžný provoz, NH_4OH = 23 l/h

Tab. č. 15 Výsledky naměřených hodnot N_2O v komíně

Zdroj: vlastní

KOMÍN								
Režimy De NO_x technologie	Datum a doba odběru	P [MW]	$O_{2,s}$ [%]	N_2O [ppm]	N_2O [mg/Nm ³]	N_2O^{ref} [mg/Nm ³]	EF ^{N₂O} [g/GJ]	HM ^{N₂O} [g/h]
Režim č. 1	03.04.2007 14:50 - 15:56	37,3	8,2	1,3	2,6	2,0	1,0	139,3
Režim č. 2	03.04.2007 13:43 - 14:45	37,2	8,9	2,3	4,5	3,8	1,8	245,6
Režim č. 3	02.04 - 3.04.2007 18:30 - 8:30 03.04.2007 9:30 - 11:38 03.04. - 4.04.2007 17:05 9:20	37,2	7,7	0,9	1,8	1,4	0,8	97,7

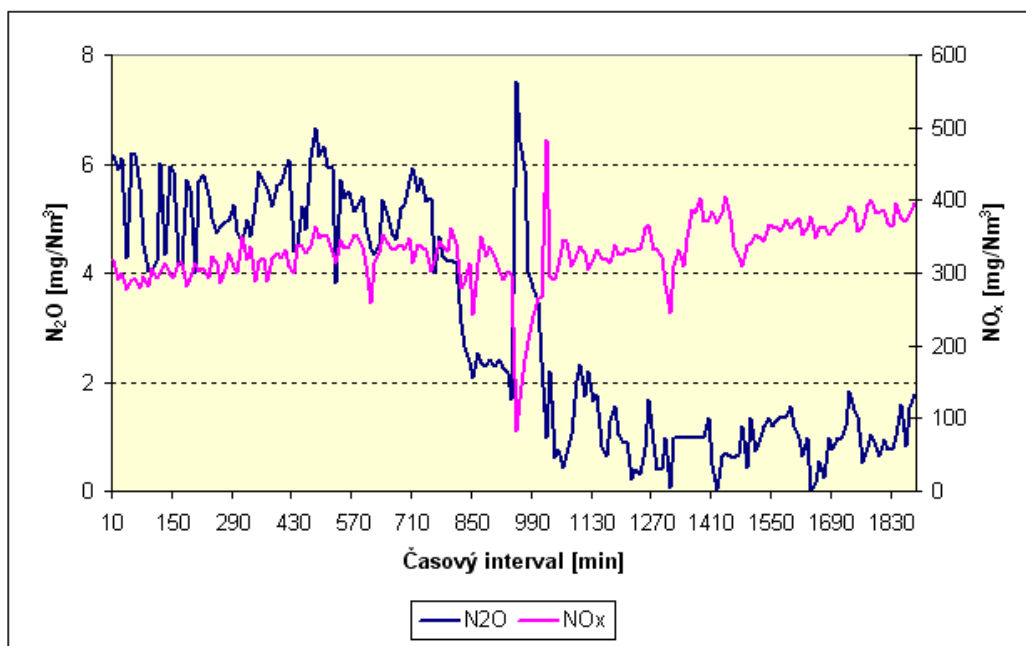
Tab. č. 16 Výsledky naměřených hodnot N_2O na kotli

Zdroj: vlastní

KOTEL (před EO)					
Režimy DeNOx technologie	Datum a doba odběru	$O_{2,s}$ [%]	N_2O [ppm]	N_2O [mg/Nm ³]	N_2O^{ref} [mg/Nm ³]
Režim č. 1	03.04.2007 16:00 -17:00	7,0	1,1	2,2	1,6
Režim č. 2	03.04.2007 12:35 - 13:40	7,0	2,2	4,3	3,1
Režim č. 3	03.04.2007 11:40 - 12:35	7,0	1,7	3,3	2,4

Graf č. 6 Průběh tvorby N_2O a NO_x při aplikaci NH_4OH

Zdroj: vlastní



Pozn.: Graf zobrazuje průměrné hodnoty pro 10 minutové intervaly na komíně, režim č. 3

6.3.1 Stanovení emisí N_2O pomocí plynové chromatografie (GC)

Spaliny se z komína odebíraly dle postupu popsaneho v kapitole 5.1.2 do 9 tedlarových vaků ve zhruba 5 a 10 minutových intervalech, které byly následně odvezeny do zkušební laboratoře Výzkumného energetického centra. Analýza byla prováděna na plynovém chromatografu typu 6890N (obr. č. 20) společnosti Agilent Technologies s teplotně vodivostním detektorem (TDC). Před měřením se chromatografická kolona kalibrovala 2 certifikovanými plyny o koncentraci 10 ppm N_2O v molekulárním dusíku N_2 a 1000 ppm N_2O v heliu (He), přičemž druhý z nich byl v tomto případě nosným plynem.

Obr. č. 20 Plynový chromatograf 6890N

Zdroj: {12}



Následující tabulka shrnuje podmínky odběru a výsledky stanovené laboratoří. Koncentrace oxidu dusného ve spalinách odebraných do vaků z fólie Tedlar byly ve všech režimech na mezi detekce, což představuje v případě GC 1 ppm měřené látky.

Tab. č. 17 Koncentrace N_2O stanovené GC

Zdroj: vlastní

Označení režimu	Počet odběrů	Doba odběru [min]	N_2O [ppm]
DeNO _x odstaven	3	9	<1
		10	<1
		10	<1
Zvýšené dávkování NH ₄ OH NO _x =150 mg/Nm ³	3	11	<1
		11	<1
		10	<1
Běžný provoz NO _x =180 mg/Nm ³	3	5	<1
		5	<1
		5	<1

7 Závěr

V rámci mé diplomové práce se uskutečnila série kontinuálního měření emisí oxidu dusného ve stacionárních zařízeních na energetické využívání odpadu v Praze a v Liberci. K analýze emisí N_2O byl proveden odběr spalin pomocí mobilní laboratoře měření emisí z kotle i z komína, který je k posouzení získaných hodnot směrodatný. Ke stanovení koncentrací N_2O byla ve všech případech použita Infračervené spektrometrie s Fourierovou Transformací a v jednom z měření byl proveden manuální odběr pro analýzu plynovou chromatografií.

Redukčním prostředkem používaným společností Pražské služby, a.s. je močovina $CO(NH_2)_2$ a společností Termizo, a.s. čpavková voda (25% NH_4OH). K serióznímu srovnání účinku obou uvedených činidel na tvorbu N_2O byly stanoveny srovnatelné podmínky pro obě ZEVO. Z hlediska provozního stavu probíhala analýza při minimálních změnách výkonu a k posouzení vlivu denitrifikační technologie na vznik emisí oxidu dusného byla zvolena změna dávkování redukčního činidla. Analýza N_2O tak probíhala při odstavené $DeNO_x$ technologii, během její zvýšené účinnosti a za běžného provozu.

Z výsledků prezentovaných v kapitole 6 plynou skutečnosti shrnuté v tab. č. 18 doplněné o závislost průběhu tvorby N_2O při použití $CO(NH_2)_2$ a NH_4OH (příloha č. 3).

Je-li k redukci oxidů dusíku používána močovina, emise N_2O vykazují v porovnání se čpavkovou vodou vždy vyšší hodnoty jak v průběhu zvýšené účinnosti $DeNO_x$ technologie, tak při běžném provozu. Příčinou by mohl být průběh vedlejších reakcí popsán kapitolou 2.2 vedoucích přímo ke vzniku N_2O . Při použití čpavkové vody nejsou vedlejší reakce známy, nicméně vyšší teplota způsobuje nežádoucí oxidaci NH_3 a tím může přispět vlivem reakčního mechanismu popsaného v kapitole 2.2 rovněž k tvorbě N_2O . Srovnáme-li evropské výsledky reprezentované Tab. č. 3 [1], [11] s naměřenými hodnotami zjistíme, že při odstavené $DeNO_x$ jsou hodnoty v relativně dobré shodě a v průběhu běžného provozu vykazují $CO(NH_2)_2$ i NH_4OH emise N_2O nižší nebo srovnatelné.

Tab. č. 18. Porovnání výsledků emisí N_2O při aplikaci $CO(NH_2)_2$ a NH_4OH

Zdroj: vlastní

Typ redukčního prostředku	$CO(NH_2)_2$ Pražské služby, a.s.			NH_4OH Termizo, a.s.		
	N_2O [mg/Nm ³]	$EF_{N_2O}^{N_2O}$ [g/GJ]	$HT_{N_2O}^{N_2O}$ [g/h]	N_2O [mg/Nm ³]	$EF_{N_2O}^{N_2O}$ [g/GJ]	$HT_{N_2O}^{N_2O}$ [g/h]
Režim č. 1	11,2	11,7	1210,7	8,3	3,3	440
	5,5	6,4	601,6	2,6	1	139,3
Režim č. 2	16,8	15,9	1571,9	9,3	3,8	487,6
	2,1 ¹⁾	2,1	222,4	4,5	1,8	245,6
Režim č. 3	24,9	27,2	2671,7	8,9	3,7	469,8
	7,8	8,3	849,5	1,8	0,8	97,7
	-- ²⁾	--	--	2 ²⁾	0,8	106,8

¹⁾ Měření probíhalo při sníženém dávkování $CO(NH_2)_2$, ²⁾ Měření v Praze neprobíhalo a v Liberci se uskutečnilo pouze při běžném provozu

Z pohledu denitrifikační technologie a jejího příspěvku k tvorbě N_2O plyne zajímavé srovnání s odstavenou $DeNO_x$ technologií. Zvýšené dávkování obou používaných činidel vede k tvorbě oxidu dusného, v případě močoviny však není zcela jednoznačné, zda k nárůstu N_2O přispívá větší či menší množství.

Koncentrace N_2O mohly být rovněž ovlivněny složením energeticky využívaného odpadu a v něm obsaženého dusíku. Tomuto jevu lze přisoudit jednak generaci oxidu dusného pro odstavené $DeNO_x$ technologii, ale také rozdílné hodnoty emisí N_2O získané z jednotlivých měření při použití obou typů redukčních prostředků.

Měření byl prokázán vliv teploty na tvorbu oxidu dusného při formování oxidů dusíku. Ve většině případů je z grafů uvedených v kapitole 6 patrný pokles koncentrací N_2O s rostoucí koncentrací NO_x a tím i teplotou.

Emise oxidu dusného nemají v České republice, alespoň prozatím, legislativně stanovené limity a ve srovnání se sledovanými oxidy dusíku jsou nízké. V průběhu měření dosahovaly koncentrace N_2O při aplikaci močoviny i čpavkové vody hodnot, jež byly na mezi detekce, což v případě FTIR analyzátoru představuje 0,5 ppm a pro plynovou chromatografii 1 ppm.

V závěru mohu konstatovat, že bylo dosaženo stanovených cílů diplomové práce a její výsledky přispívají k možným návrhům doporučením souvisejících s uvedenou problematikou.

Pro upřesnění vlivu denitrifikační technologie zejména při aplikaci močoviny by bylo vhodné provést další měření, která by potvrdila případně vyvrátila její vliv na tvorbu N_2O při zvýšeném dávkování. Rovněž by mohlo být účinné důkladněji se zabývat skladbou TKO a tím ověřit, do jaké míry se na formování oxidu dusného podílí obsah dusíku v palivu (TKO). Z hlediska nákladů spojených s aplikací DeNO_x je používání močoviny ve srovnání se čpavkovou vodou téměř dvakrát dražší při srovnatelné spotřebě (kapitola 3.4). Jelikož je močovina větším producentem emisí N_2O , mohla by být tato skutečnost brána v úvahu při instalaci dalších ZEVO.

Seznam použité literatury

(seznam literatury je řazen podle výskytu v textu)

- [1] Gutierrez M., Baxter D., Hunter Ch., Svoboda K., Nitrous oxide (N_2O) emissions from waste and biomass to energy plants, *Waste Management Research*, n.23, p. 133 – 147, 2005
- [2] Philip K., Barton., James W., Atwater., Nitrous oxide emissions and the anthropogenic nitrogen in wastewater and solid waste., *Journal of enviromental engineering.*, p. 137 – 150, 2002
- [3] Juchelková D., Danihelka P., Kula P., Emise N_2O ze stacionárních spalovacích zařízení., *Energetika*, č. 3, s. 82 – 85, 1997
- [4] Bernauer B., Markvart M., Obalová Lucie., Fott P., Způsoby odstraňování oxidu dusného z odpadních plynů průmyslových a spalovacích procesů., *Chemické listy* 95, s. 392 – 399, 2001
- [5] Borovec K., Danihelka P., Kula P., Ochodek T., Znečištění ovzduší oxidem dusným a vliv průmyslových procesů na jeho emise, *Acta Montanistica Slovaca*, č.3, s.267-272, 1998
- [6] Borovec K., Tvorba emisí N_2O ze spalovacích procesů., *Disertační práce*, Ostrava 2003
- [7] Hyžík J., Procesy spalování., *Přednášky TU Liberec*, Liberec 2006
- [8] Hyžík J., Vybrané statě zaměřené., *Přednášky TU Liberec*, Liberec 2007
- [9] Vejvoda J., Machač P., Buryan., Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů., 1. vydání, *Vysoká škola chemicko – technologická v Praze*, Praha 2003
- [10] Danihelka P., Borovec K., Ochodek T., Kula P., Oxid dusný, jeho emise z průmyslových procesů a vliv na životní prostředí., *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava.*, č.1, s. 31 – 36, Ostrava 1998
- [11] BREF – Referenční dokument o nejlepších dostupných technologiích spalování odpadů., Sevilla 2005
- [12] Podklady společnosti Pražské služby a.s. ZEVO Spalovna Malešice v Praze 2005
- [13] Podklady společnosti Termizo a.s., ZEVO v Liberci 2005

- [14] Zýka J., Nové směry v analytické chemii., SNTL Praha 1988
- [15] Renger F., Kalous J., Analytická chemie I., Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 2. vydání., Praha 1991
- [16] Čermák J., Svoboda K., Pohořelý M., Zkušenosti s použitím analyzátoru FTIR., Praha 2002
- [17] Herčík M., 111 Otázek a odpovědí o životním prostředí., Ostrava 2004

Elektronické zdroje

(seznam elektronických zdrojů je řazen podle výskytu v textu)

- {1} http://en.wikipedia.org/wiki/IPCC_list_of_greenhouse_gases
- {2} <http://www.chmi.cz/cc/ramuml.html>
- {3} http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Greenhouse_Gas_by_Sector.png
- {4} [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPZSFCXLHWI/\\$FILE/Inventarizace%202001_%C4%8Desky.pdf](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPZSFCXLHWI/$FILE/Inventarizace%202001_%C4%8Desky.pdf)
- {5} [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPZSFCXLHWI/\\$FILE/Inventarizace%202001_%C4%8Desky.pdf](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPZSFCXLHWI/$FILE/Inventarizace%202001_%C4%8Desky.pdf)
- {6} http://tomcat.bf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/spektrab.htm
- {7} <http://www.otevrena-veda.cz/ov/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/15.pdf>
- {8} <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20070226/2.z%C3%A1%C5%99en%C3.pdf>
- {9} <http://www.nuance.northwestewrn.edu/KeckII/ftir1.asp>
- {10} <http://www.upce.cz/priloha/kalch-anal3-qc>
- {11} www.gasmet.fi
- {12} www.labicom.cz
- {13} <http://www.natur.cuni.cz/~uzp/data/ODPADYOBCL.doc>
- {14} <http://www.natur.cuni.cz/~uzp/data/ZaverecnazpravaVaV720.doc>

Seznam tabulek, obrázků, příloh a grafů

Seznam tabulek

Tab. č. 1 Plyny významně ovlivňující zesílení skleníkového efektu.....	- 14 -
Tab. č. 2 Zdroje emisí N_2O	- 16 -
Tab. č. 3 Souhrn emisí N_2O ze ZEVO.....	- 22 -
Tab. č. 4 Identifikační parametry ZEVO – Praha.....	- 25 -
Tab. č. 5 Identifikační parametry ZEVO – Liberec.....	- 27 -
Tab. č. 6 Roční bilance $CO(NH_2)_2$ a NH_4OH	- 28 -
Tab. č. 7 Průměrné složení TKO v ČR v roce 2001	- 42 -
Tab. č. 8 Výsledky naměřených hodnot N_2O v komíně	- 43 -
Tab. č. 9 Výsledky naměřených hodnot N_2O v kotli	- 44 -
Tab. č. 10 Výsledky naměřených hodnot N_2O v komíně	- 45 -
Tab. č. 11 Výsledky naměřených hodnot N_2O na kotli	- 46 -
Tab. č. 12 Výsledky naměřených hodnot N_2O v komíně	- 47 -
Tab. č. 13 Výsledky naměřených hodnot N_2O na kotli	- 47 -
Tab. č. 14 Výsledky naměřených hodnot N_2O v komíně	- 49 -
Tab. č. 15 Výsledky naměřených hodnot N_2O v komíně	- 50 -
Tab. č. 16 Výsledky naměřených hodnot N_2O na kotli	- 51 -
Tab. č. 17 Koncentrace N_2O stanovené GC.....	- 52 -
Tab. č. 18. Porovnání výsledků emisí N_2O při aplikaci $CO(NH_2)_2$ a NH_4OH	- 54 -

Seznam obrázků

Obr. č. 1 Podíl skleníkových plynů v ČR v roce 2001.....	- 14 -
Obr. č. 2 Podíl sledovaných zdrojů v ČR na vznik N_2O v letech 1990, 1992,..	- 16 -
Obr. č. 3 Závislost účinnosti SNCR na teplotě spalin	- 20 -
Obr. č. 4 Schéma zavádění redukčního	- 23 -
Obr. č. 5 Vstřikovací stěnová dýza.....	- 24 -
Obr. č. 6 Schéma úpravy a vstřiku $CO(NH_2)_2$ – ZEVO Praha	- 26 -
Obr. č. 7 Schéma nástřiku NH_4OH – ZEVO Liberec	- 27 -
Obr. č. 8 Vývoj spotřeby $CO(NH_2)_2$ a výroby tepla v roce 2006	- 28 -
Obr. č. 9 Vývoj spotřeby NH_4OH a výroby tepla v roce 2006	- 29 -
Obr. č. 10 Schématické znázornění systému FTIR	- 31 -

Obr. č. 11 Michelsonův interferometr	- 32 -
Obr. č. 12 Schéma plynového chromatografu	- 33 -
Obr. č. 13 Analyzátor Gasmeter Cx – 4000 pro kontinuální analýzu N_2O	- 35 -
Obr. č. 14 Odběrová sonda s vytápěnou hlavicí.....	- 36 -
Obr. č. 15 Schéma odběru spalin pro kontinuální analýzu N_2O	- 37 -
Obr. č. 16 Manuální odběr spalin pro analýzu NH_3	- 37 -
Obr. č. 17 Chladicí box s promývačkami Obr. č. 18 Tedlarový vak.....	- 38 -
Obr. č. 19 Schéma odběrové aparatury pro analýzu oxidu dusného GC	- 39 -
Obr. č. 20 Plynový chromatograf 6890N	- 52 -

Seznam grafů

Graf č. 1 Průběh tvorby N_2O a NO_x při aplikaci $CO(NH_2)_2$	- 44 -
Graf č. 2 Průběh tvorby N_2O a NO_x při aplikaci $CO(NH_2)_2$	- 46 -
Graf č. 3 Průběh tvorby N_2O a NO_x při aplikaci NH_4OH	- 48 -
Graf č. 4 Průběh tvorby N_2O a NO_x při aplikaci NH_4OH - 1.11.2006	- 49 -
Graf č. 5 Průběh tvorby N_2O a NO_x při aplikaci NH_4OH - 2.11.2006	- 50 -
Graf č. 6 Průběh tvorby N_2O a NO_x při aplikaci NH_4OH	- 51 -

Seznam příloh

Příloha č. 1. Odběrová místa na kotli a na komíně.....	- 60 -
Příloha č. 2. Souhrn naměřených PZL během provedených měření.....	- 61 -
Příloha č. 3. Porovnání účinku $CO(NH_2)_2$ a NH_4OH na tvorbu emisí oxidu N_2O při běžném provozu ZEVO z provedených měření.....	- 63 -

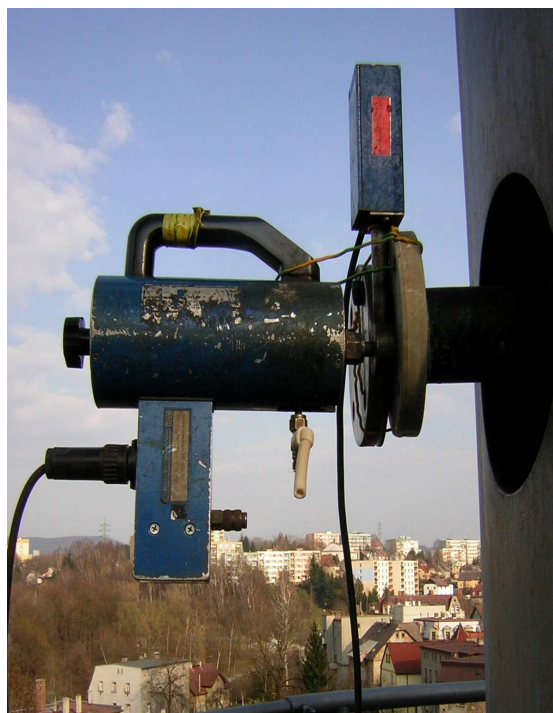
Příloha č. 1. Odběrová místa na kotli a na komíně

Zdroj: vlastní

Zařízení na energetické využívání odpadu v Praze



Zařízení na energetické využívání odpadu v Liberci



Příloha č. 2. Souhrn naměřených PZL během provedených měření

Zdroj: vlastní

Praha 18.09. - 19.09.2006		Koncentrace naměřených látek v suchém stavu						
Režimy DeNO _x technologie	Odběrové místo	O ₂ ^m [%]	CO ₂ [%]	CO [mg/Nm ³]	N ₂ O [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]	HCl [mg/Nm ³]
Režim č. 1	komín	11,8	8,9	31,5	11,2	259,4	0,2	8,1
	kotel (před EO)	4,8	8	4,8	9,3	266	53,2	0,4
Režim č. 2	komín	10,9	9	12,4	16,8	222,3	0	6,5
	kotel (před EO)	6,1	26,4	33,9	42,8	428,5	84,5	3,9
Režim č. 3	komín	12,4	8,4	4,2	24,9	171,2	0	7,4
	kotel (před EO)	5,8	9,8	4,8	24,4	197,2	114,2	0,4

Praha 5.03. - 7.03.2007		Koncentrace naměřených látek v suchém stavu						
Režimy DeNO _x technologie	Odběrové místo	O ₂ ^m [%]	CO ₂ [%]	CO [mg/Nm ³]	N ₂ O [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]	HCl [mg/Nm ³]
Režim č. 1	komín	9,3	8,2	1,2	5,5	254,9	11,7	11,6
	kotel (před EO)	5,4	11,4	2,4	5,5	268,2	193,6	854,6
Režim č. 2	komín	10,8	9,1	6,5	2,1	215,7	4	15,1
	kotel (před EO)	6	11,8	11,4	1	245,8	195,4	923,8
Režim č. 3	komín	10,7	8,7	3,9	7,8	170,5	8,5	9,8
	kotel (před EO)	6,4	11,2	6,9	2,8	226,6	193,3	755,5

Liberec 06.06. - 08.06.2006		Koncentrace naměřených látek v suchém stavu						
Režimy DeNO _x technologie	Odběrové místo	O ₂ ^m [%]	CO ₂ [%]	CO [mg/Nm ³]	N ₂ O [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]	HCl [mg/Nm ³]
Režim č. 1	komín	8,8	11,8	0	8,3	386,5	2	11
	kotel (před EO)	4,8	12,4	0	4,8	464,4	178	927
Režim č. 2	komín	9,3	10,9	0	9,3	127,6	2	6
	kotel (před EO)	6,1	11,7	2	6,1	223,3	159	1178
Režim č. 3	komín	9,3	11,5	0	8,9	242,5	4	9
	kotel (před EO)	5,8	11,8	1	4,7	258,5	137	1177

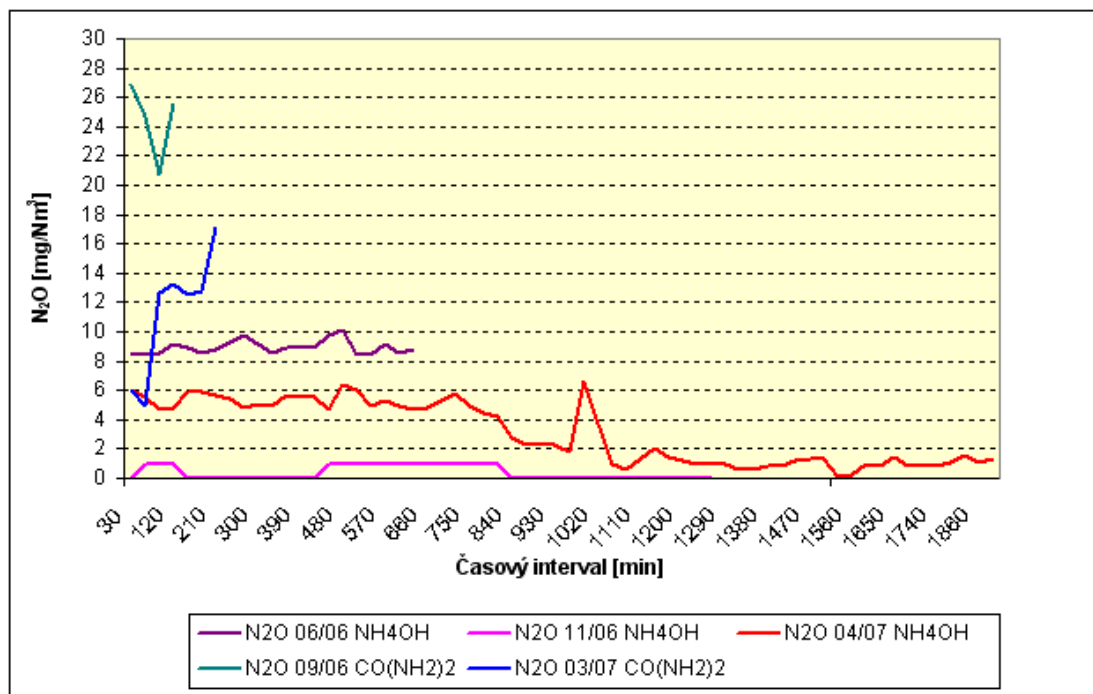
Liberec 01.11. - 02.11.2006		Koncentrace naměřených látek v suchém stavu						
Režimy DeNO _x technologie	Odběrové místo	O ₂ ^m [%]	CO ₂ [%]	CO [mg/Nm ³]	N ₂ O [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]	HCl [mg/Nm ³]
Režim č. 3	komín 01.11.06	12,2	8,6	1,2	0,9	342,7	266	11,9
	komín 02.11.06	12,8	8	0,8	3,1	292,7	95	8,8

Liberec 02.04. - 04.04.2007		Koncentrace naměřených látek v suchém stavu						
Režimy DeNO _x technologie	Odběrové místo	O ₂ ^m [%]	CO ₂ [%]	CO [mg/Nm ³]	N ₂ O [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]	HCl [mg/Nm ³]
Režim č. 1	komín	8,2	11,2	0	2,6	461,3	25,4	9
	kotel (před EO)	7	10,3	0	2,3	444,1	352,5	1351,1
Režim č. 2	komín	8,9	11,4	0	4,5	255,7	25	11,3
	kotel (před EO)	7	10,8	0	4,4	286	466,6	1178,7
Režim č. 3	komín	7,7	11,7	0	1,8	342,4	26,4	7,9
	kotel (před EO)	7	10,5	0	3,3	347,7	349,7	1179,5

Pozn.: Koncentrace NH₃ a CH₄, které se rovněž měřily, zpravidla dosahovaly hodnot cca 0 mg/Nm³

Příloha č. 3. Porovnání účinku $CO(NH_2)_2$ a NH_4OH na tvorbu emisí oxidu N_2O při běžném provozu ZEVO z provedených měření

Zdroj: vlastní



Pozn.: Graf zobrazuje průměrné hodnoty pro 30 minutové intervaly na komíně, běžný režim